

SUSANA MARIA MELO FERNANDES AFONSO LUCAS

**REACÇÃO DE CISÃO DA MOLÉCULA DE AZOTO EM  
XÉNON SUPERCRÍTICO**

*Dissertação apresentada para  
obtenção do Grau de Doutor em  
Engenharia Química – Especialidade  
Fenómenos de Transferência,  
Faculdade de Ciências e Tecnologia*

**LISBOA**

**2008**

nº de arquivo :

“copyright”:

## DEDICATÓRIAS E AGRADECIMENTOS

Se existe alguém a que tenho de dedicar e agradecer a possibilidade de concretização desta dissertação é o Professor Doutor Manuel Nunes da Ponte, salientando a sua disponibilidade e compreensão ao longo de todos os anos a qualquer falta de disponibilidade da minha parte, tanto em termos temporais como na alteração de prioridades académicas e profissionais.

Além de ter sido inspirador a leitura do artigo da *Nature* sobre o trabalho da equipa de Cummins, que levou a ser desenvolvida esta dissertação, devo igualmente agradecer a disponibilidade do Professor Cummins, e da sua equipa, em oferecerem o complexo para ser possível efectuar a segunda parte desta dissertação, bem como no esclarecimento de dúvidas e envio de informação adicional.

No desenvolvimento da dissertação foram muitos os investigadores e professores do departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia que se disponibilizaram a ajudarem sem qualquer entrave, bem como tiveram paciência para explicar as matérias das suas áreas específicas.

Assim comecei por ocupar tempo e espaço no laboratório do Professor Doutor Pina, e toda a sua equipa, que acolheram uma Engenheira Química num laboratório de Química sem receios e julgo na esperança sair com alguma informação sobre a investigação em Síntese Orgânica.

A Professora Doutora Maria dos Anjos Macedo disponibilizou-se na execução dos RMN's dos complexos e produtos solicitados, bem como para esclarecer algumas dúvidas sobre a matéria.

O Professor Doutor António Gil Santos veio dar uma grande ajuda na pós-produção dos filmes, de forma a ser possível os ter em suporte informático.

Para a execução das simulações em computador existiu a ajuda e empenho fundamentais do Professor Doutor José Paulo Mota.

Um muito obrigado a todos.

## SUMÁRIO

Apenas há 100 anos atrás foi finalmente estabelecido que os sistemas biológicos têm a capacidade de fixar o azoto. A Química ainda se encontrava atrasada, mas em 1913, Haber e Bosh projectaram a primeira instalação comercial de fixação do azoto e fundaram a indústria química inorgânica moderna. Os mecanismos destes dois processos relacionados são, no entanto, muito diversos. Laplaza e Cummins apresentaram na revista *Science* uma reacção que representa o culminar de 30 anos de trabalho da comunidade química na fixação de azoto em condições próximas das atmosféricas. Esta descoberta apresenta um complexo inorgânico simples que pode quebrar a ligação tripla da molécula de azoto para formar um novo nitrilo-complexo sem a necessidade de qualquer outro reagente.

Esta publicação inspirou o trabalho apresentado nesta tese. Como a transferência de massa entre as fases – gasosa (azoto) e o solvente líquido – constituía um factor limitativo da cinética da reacção, assim a utilização de um solvente supercrítico pareceu ser uma melhoria óbvia. O xénon é o único fluido supercrítico, à temperatura ambiente suficientemente inerte quimicamente para ser usado como solvente em contacto com uma substância extremamente reactiva, capaz de quebrar a ligação da molécula de azoto.

Neste trabalho, a reacção descoberta por Laplaza e Cummins foi efectuada em xénon supercrítico. A realização desta reacção envolveu diversas etapas:

1. As sínteses do composto  $\text{Mo}(\text{NRAr})_3$  (**1**) (onde R é  $\text{C}(\text{CD}_3)_2\text{CH}_3$  e Ar é  $3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ ), usando caixa de luvas e técnicas sob atmosfera de argon;
2. A construção de uma nova instalação, projectada para a realização da reacção do composto **1** com o azoto em xénon supercrítico, com monitorização contínua através de espectrofotometria visível;
3. A introdução de sucessivas modificações devido a dificuldades experimentais imprevistas conduziu à reconstrução substancial da primeira instalação utilizada, de forma a ser possível medir a solubilidade do composto **1** em xénon supercrítico, e de proporcionar a difusão do azoto no xénon.
4. Medições da solubilidade do complexo **1** em xénon supercrítico, à temperatura ambiente e pressões entre 6 e 10MPa;
5. Medições da cinética da reacção do composto **1** com azoto gasoso, usando xénon supercrítico como solvente, em diversas condições, com diversos ambientes de solventes, em diferentes quantidades do composto **1**, e usando métodos de detecção completamente diferentes do método espectroscópico inicialmente programado;
6. Utilização de simulações em CFD (*Computer Fluid Dynamics*) para interpretar os resultados obtidos. Estas simulações sugerem que a elevada densidade do xénon induz a sedimentação lenta do excesso (não dissolvido) do composto **1**, que controla a distribuição do produto da reacção dentro do reactor.

A conclusão principal foi a de que a cisão da ligação da molécula do azoto pelo composto **1** pode ser obtida em segundos em xénon supercrítico.

## ABSTRAT

Just over 100 years ago, it was finally established that biological systems are capable of fixing nitrogen. Chemists were a little further behind, but by 1913, Haber and Bosh had set up the first commercial nitrogen-fixing plant and coincidentally founded the modern chemistry industry. However, the mechanisms by which these two related processes actually occur have still not been completely determined. Laplaza and Cummins reported in Science on a reaction that represents the culmination of 30 years of work by the chemical community and bears intimately on both of these processes. This discovery is that of a simple inorganic complex that can split the triple bond of N<sub>2</sub> to yield a know nitrido complex without the need for any other reagent.

This publication inspired the work presented in this thesis. As resistance to mass transfer between phases - a gas (nitrogen) and a liquid solvent – seemed to be the limiting parameter of the reaction kinetics, use of a supercritical solvent looked as an obvious improvement. Xenon was the only room-temperature supercritical fluid that presented sufficient chemical inertness to be used as solvent in contact with highly reactive substances capable of breaking the nitrogen molecule bond.

In this work, the reaction discovered by Laplaza and Cummins was carried out in supercritical xenon. The achievement of this reaction involved several steps:

1. The synthesis of the compound Mo(NR<sub>2</sub>Ar)<sub>3</sub> (**1**) (were R is C(CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> and Ar is 3,5-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), using glove-box and techniques under argon atmosphere.
2. The construction of a new apparatus, designed to carry out the reaction of compound **1** with nitrogen in supercritical xenon, with continuous monitoring by visible spectrophotometry.
3. The introduction of successive modifications to the newly built apparatus, required by unexpected experimental difficulties, in order to allow the measurement of the solubility of compound **1** in supercritical xenon, and to improve the diffusion of nitrogen in xenon.
4. Measurement of the solubility of **1** complex in supercritical xenon, at room temperature and at pressures between 6 and 10 MPa,
5. Measurement of the kinetics of the reaction of compound **1** with N<sub>2</sub> gas, using supercritical xenon as solvent, in a variety of conditions, with changing solvent environments, and differing amounts of compound **1**, and using methods of detection radically different from the spectrophotometric method envisaged at the design stage of this work .
6. The use of Computer Fluid Dynamics simulations to interpret the results obtained. These simulations suggested that the high density of xenon induced a slow sedimentation of excess (undissolved) compound **1**, which controlled the distribution of reaction product within the reactor.

The conclusion was that the scission of the nitrogen molecule bond by compound **1** can be achieved in tens of seconds in supercritical xenon.

# ÍNDICES

## ÍNDICE DE MATÉRIAS

<b>1. Introdução</b>	<b>1</b>
1.1- Reacções Químicas em Fluidos Supercríticos	3
1.1.1- O que é um Fluido Supercrítico ?	4
1.1.2- A utilização de FSC's	5
1.1.3- FSC's como solventes em reacções químicas	6
1.1.4- Xénon supercrítico	8
1.2- Fixação de Azoto	10
1.2.1- Fixação Biológica	12
1.2.2- Técnica Haber-Bosch	13
1.2.3- Outros métodos de fixação química	16
1.2.4- Trabalho da equipa de C. Cummins	17
1.3 - Modelação Matemática de Dinâmica de Fluidos	19
1.3.1. Computational Fluid Dynamics (CFD)	19
1.3.2. Modelação de difusão dum gás e de sedimentação dum sólido num fluido denso	19
1.4- Trabalho apresentado nesta tese	21
1.4.1- Descrição genérica dos ensaios experimentais efectuados	22
1.4.2- Instalações Construídas	27
<b>2. Síntese Química</b>	<b>28</b>
2.1- Secagem de Solventes	29
2.1.1- Acetonitrilo	29
2.1.2- THF	30
2.1.3- Destilação da 3,5-dimetilanilina	31
2.1.4- Éter	31
2.1.5- Diclorometano	31
2.1.6- n-Hexano	32
2.2- Sínteses	33
2.2.1- 1ª Etapa	33
2.2.2- 2ª Etapa	35
2.2.3- 3ª Etapa	39
2.3- Resultados Experimentais	40
2.3.1- 1ª Etapa	40
2.3.2- 2ª Etapa	44
2.3.3- 3ª Etapa	61
<b>3. Reacção em Xénon</b>	<b>63</b>
3.1- Descrição da instalação	63
3.1.1- Equipamento	70
3.1.2- Exemplo de um Ensaio	71
3.2- Resultados Experimentais	72
3.2.1- Resultados Iniciais – Testes Preliminares de Solubilidade	73
3.2.2- Resultados Iniciais – Reacção com injeção pela parte superior da célula	76
3.2.3- Resultados Finais – Medidas de Solubilidade com dissolução prévia	82
3.2.4- Resultados Finais – Medidas de Solubilidade com co-solvente	83
3.2.5- Segunda Série de Resultados – Estudo cinético da reacção	86
3.3- Interpretação dos Resultados	103

3.3.1- Solubilidade.....	103
3.3.2- Reacção .....	105
3.3.3- Modelação Matemática.....	107
<b>4. Conclusões .....</b>	<b>114</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.1-</b> Esquema geral das diversas formas de fixação de $N_2$ .....	11
<b>Figura 2.1-</b> Modelo estrutural do cofactor FeMo.....	12
<b>Figura 3.1-</b> Estrutura molecular de $Mo(NR_{Ar})_3$ <b>1</b> .....	17
<b>Figura 4.1-</b> Sequência proposta da reacção de conversão do $Mo(NR_{Ar})_3$ <b>1</b> em $N\equiv Mo(NR_{Ar})_3$ <b>3</b> na presença de $N_2$ .....	17
<b>Figura 1.2-</b> Complexo tricoordenado de molibdénio (III).....	28
<b>Figura 2.2-</b> Esquema de Destilação do Acetonitrilo.....	30
<b>Figura 3.2-</b> Esquema de Destilação para o 3,5-dimetilanilina .....	31
<b>Figura 4.2-</b> Esquema de Destilação do Diclorometano .....	32
<b>Figura 5.2-</b> Espectro de IV do Complexo formado, $MoCl_4(CH_3CN)_2$ .....	41
<b>Figura 6.2-</b> Espectro de IV do acetonitrilo.....	41
<b>Figura 7.2-</b> Espectro de IV do nujol .....	42
<b>Figura 8.2-</b> Espectro de IV do complexo formado, $MoCl_4(thf)_2$ .....	43
<b>Figura 9.2-</b> Espectro de IV do complexo formado, $MoCl_3(thf)_3$ .....	44
<b>Figura 10.2-</b> O complexo $ArN=C(CD_3)_2$ .....	45
<b>Figura 11.2-</b> Espectro de RMN do Complexo formado $ArN=C(CD_3)_2$ – 1ºEnsaio .....	46
<b>Figura 12.2-</b> Espectro de RMN da 3,5-dimetilanilina .....	46
<b>Figura 13.2-</b> Espectro de RMN do Complexo formado, $ArN=C(CD_3)_2$ – 2ºEnsaio .....	48
<b>Figura 14.2-</b> Espectro de RMN do Complexo recuperado do $ArN=C(CD_3)_2$ – 2ºEnsaio .....	48
<b>Figura 15.2-</b> Espectro de RMN do Complexo formado, $ArNC(CD_3)_2$ – 3ºEnsaio.....	50
<b>Figura 16.2-</b> Espectro de RMN do Complexo recuperado do $ArN=C(CD_3)_2$ – 3ºEnsaio .....	50
<b>Figura 17.2-</b> Espectro de RMN do Complexo formado, $ArN=C(CD_3)_2$ – 4ºEnsaio .....	52
<b>Figura 18.2-</b> Espectro de RMN do Complexo recuperado do $ArN=C(CD_3)_2$ – 4ºEnsaio .....	52
<b>Figura 19.2-</b> Espectro de RMN da fracção A do destilado.....	54
<b>Figura 20.2-</b> Espectro de RMN da fracção B do Destilado .....	54
<b>Figura 21.2-</b> Espectro de RMN da fracção C do Destilado.....	55
<b>Figura 22.2 -</b> Espectro de RMN do complexo formado na 2ªReacção, $ArN=C(CD_3)_2$ .....	56
<b>Figura 23.2-</b> Espectro de RMN do complexo recuperado na 2ªReacção .....	57
<b>Figura 24.2-</b> O complexo $H(NR_{Ar})$ .....	58
<b>Figura 25.2-</b> Espectro de RMN do Complexo formado, $H(NR_{Ar})$ .....	59
<b>Figura 26.2-</b> Espectro de RMN do Complexo formado, $Li(NR_{Ar})(OEt_2)$ .....	61
<b>Figura 1.3-</b> Sequência proposta das reacções de conversão de $Mo(NR_{Ar})_3$ ( <b>1</b> ) em $N=Mo(NR_{Ar})_3$ ( <b>3</b> ) na presença de $N_2$ através de um complexo intermédio <b>2</b> ; $t_{1/2}$ é o tempo de meia-vida da conversão de <b>2</b> em <b>3</b> .....	63
<b>Figura 2.3-</b> Esquema da instalação utilizada .....	65
<b>Figura 3.3-</b> Fotografia da instalação .....	66
<b>Figura 4.3-</b> Esquema da célula .....	66



<b>Figura 5.3-</b> Zona móvel da célula .....	68
<b>Figura 6.3-</b> Zona móvel do reactor.....	68
<b>Figura 7.3-</b> Espectro das duas janelas de safira, num espectrofotometro UV/Vis Lambda 6, Perkin-Elmer .....	73
<b>Figura 8.3-</b> Medidas de coeficiente de absorção molar do complexo de molidénio dissolvido em tolueno sob atmosfera de árgon, $PM=641,94$ e $C=9,5 \times 10^{-3}M$ , as medidas foram realizadas num espectrofotómetro UV/Vis Lambda 6, Perkin-Elmer.....	74
<b>Figura 9.3-</b> Injecção do azoto no complexo dissolvido em xénon .....	76
<b>Figura 10.3-</b> RMN do complexo inicial .....	78
<b>Figura 11.3-</b> RMN do produto obtido após a reacção, sem os picos característicos do complexo inicial .....	79
<b>Figura 12.3-</b> RMN do produto obtido após a reacção, com os seus picos característicos ...	80
<b>Figura 13.3-</b> Valores de absorvência a diferentes comprimentos de onda de um ensaio efectuado a partir do reactor de dissolução, ao fim de 10 transferências (do reactor para a célula) de 4bar.....	81
<b>Figura 14.3 –</b> Gráfico com os resultados dos ensaios experimentais .....	101
<b>Figura 15.3 –</b> Sequência reaccional descoberta por Laplaza e Cummins <sup>1</sup> .....	105
<b>Figura 16.3 –</b> Esquema da célula e sistema de coordenadas .....	108
<b>Figura 17.3 –</b> Evolução temporal do perfil de fracção molar de azoto.....	109
<b>Figura 18.3 –</b> Simulação CFD da dissolução por difusão molecular de azoto no seio de xénon supercrítico. Contornos de fracção molar de xénon, $y_{Xe} = 1 - y_{N_2}$ , para os instantes de tempo (a) 0 s, (b) 60 s, (c) 600 s, e (d) 1200 s. ....	110
<b>Figura 19.3 –</b> Evolução da propagação da banda amarela das diversas condições de reacção versus simulação da sedimentação.....	113

## ÍNDICE DE QUADROS

<b>Quadro 1.3-</b> Especificações dos equipamentos .....	70
<b>Quadro 2.3-</b> Valores de Transmitância (%), a 400nm, a diferentes pressões do xénon puro e do xénon com o complexo de molibdénio .....	75
<b>Quadro 3.3-</b> Ensaio iniciais efectuados com reacção (n.a.: não aplicável).....	76
<b>Quadro 4.3-</b> Valores da equipa de C. Cummnis dos picos dos compostos nos espectros de RMN.....	77
<b>Quadro 5.3-</b> Exemplo de uma experiência tipo: valores de transmitância com reactor de dissolução, tendo as seguintes condições de ensaio: Quantidade de complexo utilizada = 100mg, Comprimento de onda = 500nm, (*) verifica-se depósito nas paredes .....	82
<b>Quadro 6.3-</b> Valores de transmitância com reactor de dissolução utilizando co-solvente, tendo como condições de ensaio: Quantidade de complexo utilizada = 40mg, Quantidade de tolueno utilizada = 16mg, Comprimento de onda = 500nm .....	83
<b>Quadro 7.3-</b> Valores de transmitância utilizando co-solvente e o complexo directamente na célula, tendo como condições de ensaio: Quantidade de tolueno utilizada = 16mg, Comprimento de onda = 500nm. NOTA: A partir de valores abaixo de 10mg de complexo torna-se difícil de quantificar com exactidão, devido ao grau de precisão da balança existente da caixa de luvas.....	84
<b>Quadro 8.3-</b> Valores de transmitância utilizando co-solvente e o complexo em solução, na célula, sendo o comprimento de onda = 500nm.....	85
<b>Quadro 9.3-</b> Ensaio finais efectuados com reacção .....	86
<b>Quadro 10.3-</b> Fotos da 1ª injeção para os 3 ensaios em condições distintas .....	94
<b>Quadro 11.3-</b> Fotos da 2ª injeção para os 3 ensaios em condições distintas .....	95
<b>Quadro 12.3-</b> Fotos da 3ª injeção para os 3 ensaios em condições distintas .....	96
<b>Quadro 13.3-</b> Tempos de progressão da banda púrpura ao longo do diâmetro da célula na 1ª injeção, * Não se consegue distinguir, foi estimado .....	98
<b>Quadro 14.3-</b> Tempos de reacção com diferentes quantidades de N <sub>2</sub> injectadas na 2ª e 3ª Injecções.....	99
<b>Quadro 15.3-</b> Tempos de progressão da banda púrpura ao longo do diâmetro da célula na 1ª injeção com co-solvente, * Não se consegue distinguir, valor estimado, + mantêm-se um barra de liquido na célula.....	100
<b>Quadro 16.3-</b> Tempos de reacção com co-solvente, para a 2ª e 3ª injeções .....	100
<b>Quadro 17.3</b> – Tempos de propagação do ponto da frente de concentração definido por $y_{N_2}(t, x) / y_{N_2}^{\infty} = 5\%$ .....	110
<b>Quadro 18.3-</b> Tempos de propagação da frente de sedimentação do catalisador para diferentes valores da massa específica $\rho_s$ ; $t_{\delta}$ representa o tempo que a frente de sedimentação demora a percorrer a distância $\delta L$ , em que $L$ é o diâmetro da célula.....	111

## 1. Introdução

A molécula de azoto é um parceiro silencioso. Vivemos imersos nesta substância, mas o nosso organismo não está preparado para a processar directamente, porque a molécula de azoto é demasiado estável para nós. No entanto, a sua abundância na atmosfera levou naturalmente a que a evolução proporcionasse a muitos seres vivos, plantas e microrganismos a adopção dos mecanismos adequados para a sua transformação – a fixação de azoto. Estes mecanismos permitiram que o azoto se constituísse como um elemento absolutamente essencial para a vida.

A fixação química do azoto atmosférico através do famoso processo Haber-Bosch constituiu, no princípio do séc. XX, uma das bases da indústria química inorgânica. Este processo utiliza contudo pressões e temperaturas altas, ao contrário, obviamente, da fixação que ocorre nos organismos vivos, o que constitui um desafio para a catálise química. A fixação artificial de azoto a temperatura e pressão ambiente tem sido um objectivo nunca plenamente alcançado pelos químicos. “*A fixation with fixation*” é o título do comentário da revista Science <sup>1</sup> ao artigo publicado em 1995 por Laplaza e Cummins e traduz bem o esforço que tem sido realizado nesta área.

Aqueles autores verificaram que ao pretenderem purificar um novo complexo tri-coordenado de molibdénio,  $\text{Mo}(\text{NRAr})_3$  (onde R é  $\text{C}(\text{CD}_3)_2\text{CH}_3$  e Ar é  $3,5\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ ), por cristalização a partir de uma solução de éter etílico, sob atmosfera de azoto, a solução se começou a apresentar com uma coloração púrpura ao fim de aproximadamente 45 minutos a  $-35^\circ\text{C}$ . Após aquecimento até cerca de  $30^\circ\text{C}$ , a solução começou gradualmente a apresentar uma coloração amarela. A partir de espectros de RMN dos complexos, verificaram que a molécula de azoto se tinha rompido, formando-se 2 ligandos  $\text{N}^{-3}$  <sup>2</sup>.

Este artigo foi o inspirador do presente trabalho. A existência de reacção a baixas temperaturas indicava que a solubilidade do azoto no solvente líquido poderia ser a limitação principal para a reacção se dar à temperatura ambiente. Este facto sugeriu a possibilidade de realizar a reacção num solvente supercrítico em vez dum solvente líquido. Na realidade, uma das vantagens conhecidas destes solventes é a miscibilidade total com reagentes gasosos. Mas, por outro lado, o solvente supercrítico por excelência à temperatura ambiente, o dióxido de carbono, pode ser transformado quimicamente em ambientes redutores, pelo que a sua utilização se afigurava problemática. Por esta razão, seleccionou-se o xénon, que garantia uma elevada estabilidade química do solvente.

Neste trabalho, foi estudada a reacção de clivagem da molécula de azoto por reacção directa com o complexo de Molibdénio de Laplaza e Cummins, à temperatura ambiente, utilizando xénon supercrítico como solvente. Este estudo envolveu uma longa série de passos que ultrapassou largamente em duração e complexidade os planos iniciais. Nesta dissertação são descritos em detalhe esses passos.

## 1.1- Reacções Químicas em Fluidos Supercríticos

A tecnologia supercrítica tem encontrado aplicações industriais em processos de extracção, maioritariamente de produtos naturais. No entanto, na área da reacção química, a indústria não a tem vindo a utilizar com grande frequência nos seus processos. Uma desvantagem é evidente: a necessidade de utilizar altas pressões, com todos os problemas que daí advêm. Um segundo problema importante é o de que os solventes supercríticos potenciais com temperaturas críticas perto da temperatura ambiente são moléculas pequenas e pouco. A excepção mais notável é o processo de produção de polietileno de baixa densidade, que é realizado com etileno a alta pressão (temperatura crítica do etileno: 9°C), funcionando este simultaneamente como solvente e reagente. Este processo é uma prova de que, no caso de superioridade tecnológica óbvia, a utilização de fluidos supercríticos pode ser feita com vantagem económica<sup>3</sup>.

A investigação na área dos fluidos supercríticos tem vindo a potenciar outras aplicações de dióxido de carbono como solvente em processos reaccionais. A empresa DuPont tem-no vindo a utilizar na produção de alguns tipos de Teflon, e a empresa Thomas Swan teve em funcionamento até recentemente uma instalação de hidrogenação igualmente com dióxido de carbono supercrítico como solvente.

A utilização do dióxido de carbono e da água como solventes supercríticos representa actualmente um campo importante numa área em grande expansão, a “Química Verde”<sup>4</sup>.

### 1.1.1- O que é um Fluido Supercrítico ?

Um fluido supercrítico é um gás a temperatura e a pressão ligeiramente acima dos seus valores críticos.

A pressão crítica das substâncias conhecidas é sempre superior à pressão atmosférica, pelo que um fluido supercrítico é sempre um gás a altas pressões. Por outro lado, a temperatura crítica de cada substância determina a gama de temperaturas em que pode ser utilizada sob a forma de fluido supercrítico. O eteno (9 °C) e o etano e o dióxido de carbono (31 °C) têm temperaturas críticas que permitem uma utilização a temperaturas convenientemente próximas da ambiente. Já a água tem valores críticos muito elevados ( $T = 374\text{ °C}$  e  $P = 22\text{ MPa}$ ), pelo que as suas aplicações exigem uma tecnologia de altas temperaturas.

Tem vindo a ser feito um grande esforço para a eliminação de alguns solventes orgânicos comuns da indústria química, devido aos seus efeitos nefastos ambientais com reflexo na saúde pública. A maioria dos processos propostos com fluidos supercríticos utiliza o  $\text{CO}_2$  ou a  $\text{H}_2\text{O}$  como solventes, que não causam ecotoxicidade. É igualmente de referir que o  $\text{CO}_2$  não deixa resíduos líquidos.

Relativamente à saúde e segurança é de referir que a maioria dos FSC's não são cancerígenos, não são tóxicos, não são mutagénicos e não são inflamáveis, como é o caso do Xe,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ , entre outros, (o  $\text{N}_2\text{O}$  é termodinamicamente instável). Grande parte dos solventes líquidos vulgarmente utilizados não apresenta todas estas características. Contudo em termos de segurança nunca se pode esquecer que se está a trabalhar a altas pressões, logo existem riscos inerentes a esses processos.

Existem duas vantagens de processo que estão associadas às propriedades específicas dos FSC's e a sua dependência em relação à pressão e à temperatura: o poder solvente varia rapidamente com a pressão e a temperatura e não há resíduos de solvente.

Na realidade, as características marcantes dum fluido supercrítico são uma densidade da ordem de grandeza da do respectivo líquido, mas uma compressibilidade muito elevada. Daqui decorrem variações rápidas da densidade com pequenas variações de pressão e temperatura. A densidade está relacionada com muitas propriedades físicas e químicas dum fluido, e uma das mais importantes é a capacidade de dissolução. A baixas densidades, um fluido supercrítico não dissolve quase nada. Quando misturado com um sólido ou um líquido, a pressão parcial destes na fase gasosa está limitada à sua pressão de vapor, uma vez que a densidade baixa do fluido não permite interacções significativas com as moléculas

da substância condensada. Pelo contrário, quando as densidades são da ordem das dum líquido, as moléculas dum fluido podem agregar-se à volta das moléculas do sólido ou líquido e trazê-las para a fase gasosa.

Assim, variações pequenas de pressão ou temperatura induzem grandes variações no poder solvente dum fluido supercrítico. Pode estabelecer-se um processo em que, num recipiente em que o fluido supercrítico se encontre a densidade elevada, se dissolva uma determinada substância, sendo em seguida o fluido transferido para outro recipiente onde, por descompressão ou aumento de temperatura, a densidade é menor e a substância dissolvida precipita.

### 1.1.2- A utilização de FSC's

Aquele tipo de sequência é a base dos processos de extracção supercrítica, que constituem a aplicação mais difundida da tecnologia de fluidos supercríticos <sup>5 6</sup>.

Um dos aspectos mais importantes destas aplicações é que a capacidade de dissolução dum fluido supercrítico varia continuamente com a densidade e portanto com a pressão (ou temperatura). Portanto, na zona de alta densidade, esta pode ser modulada de forma a obter a selectividade pretendida – poder de dissolução mais elevado quando se pretende dissolver o maior número de substâncias ou poder solvente moderado e suficiente para só dissolver uma ou poucas a partir duma matriz complexa. Por outro lado, na zona de baixa densidade, pode recorrer-se a abaixamento progressivo ou por etapas da pressão, de tal maneira que em recipientes sucessivos se precipitem substâncias diferentes, por ordem da sua solubilidade no fluido <sup>7</sup>. Estes princípios foram aplicados com sucesso em mais de 100 instalações industriais construídas para a extracção ou purificação de variados produtos, na maior parte dos casos a partir de matrizes naturais, em que o dióxido de carbono tem sido o solvente supercrítico (ou quase crítico) por excelência.

Uma parte significativa dos estudos que serviram de base às actuais aplicações comerciais começou nas décadas de setenta e oitenta, altura em que o dióxido de carbono se impôs como fluido supercrítico de eleição, pelas vantagens que apresenta: temperatura crítica conveniente para processamento perto da temperatura ambiente, não tóxico e não inflamável, compatível com o processamento de produtos para consumo humano e barato.

Desde então, a investigação nesta área diversificou-se. Não só se realizaram estudos com outros fluidos supercríticos, em particular a água, como os tópicos evoluíram e passaram a

incluir o processamento de materiais e a reacção química. Uma revisão recente da investigação e aplicações na área de fluidos supercríticos foi compilada por Brunner <sup>8</sup>.

### 1.1.3- FSC's como solventes em reacções químicas

Não considerando que a Natureza executa reacções químicas com H<sub>2</sub>O supercrítica, na crosta terrestre, as primeiras reacções químicas em FSC's apareceram no século XIX. O Barão Cagniard de La Tour observou em 1822 a reacção de água quase crítica com vidro, prevendo que “poderão obter-se alguns resultados interessantes para a química” <sup>5</sup>. Nos anos seguintes os estudos em reacções com fluidos supercríticos (RFS) foram feitos com H<sub>2</sub>O em condições próximas das críticas <sup>5</sup>.

Foram utilizados fluidos supercríticos como solventes em reacções químicas desde há bastante tempo, tanto na indústria petrolífera como na dos plásticos. O processo de produção de polietileno de baixa densidade é o melhor exemplo. É realizado com etileno a alta pressão, funcionando este simultaneamente como solvente e reagente. Sendo a temperatura crítica do etileno de 9 °C, esta substância é de facto um solvente supercrítico nas condições do processo. Este processo é uma prova de que, no caso de superioridade tecnológica óbvia, a utilização de fluidos supercríticos pode ser feita com vantagem económica.

Com o evoluir da investigação das propriedades dos FSC's, verificou-se que a sua aplicação nas reacções químicas poderia ser bastante abrangente nomeadamente em catálise homogénea, catálise heterogénea, estudos cinéticos, fixação química, polimerização <sup>5</sup>.

A utilização de fluidos supercríticos como solventes limpos no contexto da Química Verde é, no entanto, um campo de investigação recente. Foi durante os anos noventa que se desenvolveu a investigação sobre dióxido de carbono como solvente reaccional <sup>9</sup>. O principal objectivo foi a redução ou eliminação completa da utilização de solventes orgânicos voláteis. Estes desenvolvimentos foram rápidos e suficientemente extensos para merecerem no fim da década um número inteiro da Chemical Reviews <sup>10</sup> e um livro <sup>11</sup>. Num extenso artigo de revisão recente, Beckman <sup>12</sup> descreve as reacções estudadas em solventes baseados em dióxido de carbono e tenta avaliar o seu carácter “verde”.

De uma forma geral a indústria química não tem vindo a utilizar com grande frequência a tecnologia supercrítica nos seus processos industriais devido a uma desvantagem processual evidente: a utilização de altas pressões, com todos os problemas que daí advêm. Por outro lado a maioria das substâncias normalmente utilizadas no estado supercrítico são solventes fracos.



Actualmente as aplicações industriais que se destacam são: a produção de teflon da DuPont onde é utilizado como solvente o dióxido de carbono supercrítico em vez de freons proibidos pelo Protocolo de Montreal, e as reacções de hidrogenação de Thomas Swan, igualmente em dióxido de carbono supercrítico como solvente.

Se a tecnologia de fluidos supercríticos tem as desvantagens anteriormente apontadas, há em contrapartida algumas vantagens importantes. Para sistematizar todas as vantagens, Jessop e Leitner <sup>10</sup> dividiram-nas em quatro categorias: vantagens ambientais, vantagens relacionadas com a saúde e segurança, vantagens de processo e vantagens químicas.

Muitos dos estudos conduzidos até agora investigaram as vantagens de realizar reacções químicas numa fase única, supercrítica, onde as propriedades de transferência de massa apresentam vantagens consideráveis. A existência de um meio supercrítico numa reacção química pode melhorar as condições reaccionais, uma vez que os FSC's têm uma grande miscibilidade com os gases, aumentando a velocidade das reacções com gases. Os FSC's apresentam coeficientes de difusão mais altos que num líquido e viscosidades mais baixas. Há também que ter conta com a capacidade de variar a constante dielétrica o que pode alterar consideravelmente a influência do solvente na cinética reaccional.

Torna-se assim possível a utilização de processos ambientalmente correctos, que ainda por cima podem, em certos casos, melhorar as condições reaccionais. Contudo não se pode descurar o investimento elevado relativo ao equipamento de alta pressão necessário para este tipo de técnica, mesmo tratando-se normalmente de equipamento de dimensões mais reduzidas para executar o mesmo tipo de funções. Tem que existir um estudo de viabilidade económica com vista a contabilizar todo o tipo de investimento tanto o inicial como os inerentes às diversas etapas do processo, tais como a recuperação e tratamento de resíduos e solventes.

Uma equipa pioneira neste tipo de estudos foi a de M. Poliakoff, da Universidade de Nottingham, em Inglaterra, que tem desenvolvido trabalhos de investigação na área da reacção química, tais como: estudos de interacções e cinética, estudos espectroscópicos de complexos dihidrogénio e dinitrogénio, interacções C-H, e reacções fotoquímica <sup>13</sup>. Dentro do primeiro grupo pode destacar-se as reacções com complexos organometálicos nomeadamente em  $\text{scCO}_2$  (supercrítico), devido à solubilidade elevada destes complexos neste solvente, podendo mesmo existir interacções com o solvente. O  $\text{scC}_2\text{H}_4$  também tem sido utilizado em sínteses, com é o caso da transformação de  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  em  $\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{C}_2\text{H}_4)$  <sup>4</sup>.

Existem também estudos de interacções com gases nobres, como por exemplo do  $\text{CpRe}(\text{CO})_2\text{Kr}$  com o xénon, formando  $\text{CpRe}(\text{CO})_2\text{Xe} + \text{Kr}$  <sup>9</sup>.

Utilizando um reactor fotoquímico e uma mistura de  $H_2$  com  $scCO_2$  conseguiram isolar o complexo  $CpMn(CO)_2(H_2)$  <sup>9</sup>.

A comparação de cinéticas dos fluidos supercríticos com solventes convencionais é uma área que a equipa de Poliakov investiga, para verificar as mais valias ou não, existentes na substituição de um solvente convencional por um fluido supercrítico.

A motivação inicial da equipa de Nottingham para executar reacções químicas em condições supercríticas foi de obter melhores resultados na geração fotoquímica de complexos organometálicos instáveis. Em seguida estenderam a investigação, incluindo a activação C-H e a síntese de complexos metálicos de etano. Foi igualmente efectuada colaboração com a empresa Thomas Swan, na passagem de reacções de hidrogenação da escala laboratorial para a industrial, com uma capacidade de produção de 1000 toneladas por ano <sup>14</sup>.

#### 1.1.4- Xénon supercrítico

O solvente supercrítico convencional para processos à temperatura ambiente é o  $CO_2$ . No entanto, o dióxido de carbono não é um solvente completamente estável em ambientes reaccionais. Embora não possa ser oxidado, pode ser reduzido (por exemplo por hidrogénio) ou modificado em vários tipos de reacções <sup>15</sup>. Neste trabalho a escolha do solvente com uma reactividade muito baixa, dada a presença de reagentes altamente reactivos, capazes de romper a ligação da molécula de azoto. A escolha do xénon como o solvente a utilizar neste trabalho, deveu-se a dois factores que o caracterizam: primeiro, o facto do xénon ser reactivamente inerte; e segundo, os seus parâmetros críticos  $T_c = 16^\circ C$  e  $P_c = 5,456 MPa$  <sup>16</sup>, permitem trabalhar à temperatura ambiente; terceiro, o xénon é transparente no visível, o que era conveniente uma vez que, numa primeira fase, se pretendia seguir a reacção por espectrofotometria na zona visível.

A equipa de Krukonis foi a primeira a utilizar xénon como solvente supercrítico <sup>17</sup>, tendo acreditado que este primeiro estudo demonstrava que as propriedades do xénon como solvente supercrítico poderiam ser comparadas às de outros solventes supercríticos tais como o metano, etano, etileno e dióxido de carbono. Neste estudo foi demonstrado que o xénon em condições próximas da temperatura e pressão críticas é um solvente adequado para sólidos orgânicos. Existem igualmente referências, da mesma época, onde são efectuados experiências de utilização do xénon como solvente, tendo sido considerado como sendo um solvente inerte <sup>18</sup>.

Por fim, os seus parâmetros críticos  $T_c = 16^\circ\text{C}$  e  $P_c = 54,56\text{bar}$ <sup>16</sup>, permitem trabalhar à temperatura ambiente.

Numa pesquisa efectuada na *Web science*, em Fevereiro de 2006, com as palavras-chave “supercritical xénon”, no título, revelou a existência de 39 referências sendo a primeira de 1979<sup>19</sup>, podendo-se destacar as seguintes áreas chave na investigação:

- Cromatografia supercrítica (detecção em infravermelhos);
- NMR em Xénon 129;
- Reacções de espécies com carga, transferência electrónica e mobilidade electrónica;
- Estudo de molécula excitadas vibracionalmente e electronicamente

Na bibliografia estão referenciados os artigos publicados nos últimos anos<sup>20 21 22 23</sup>.

## 1.2- Fixação de Azoto

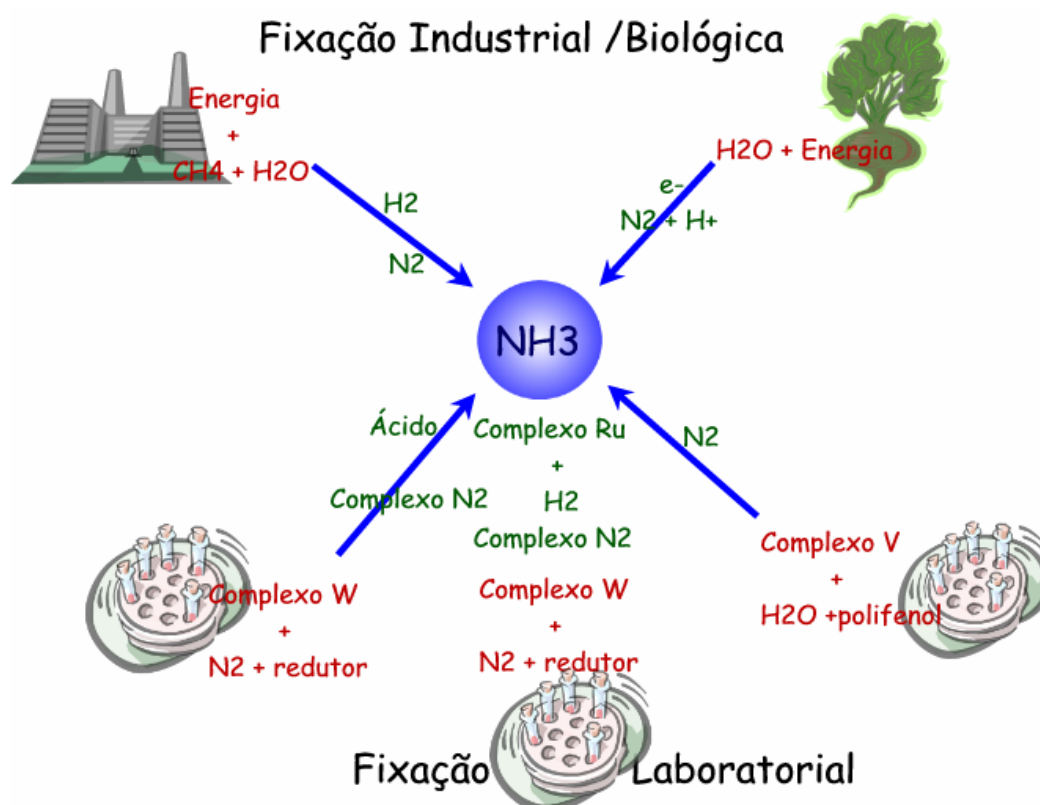
Foi há apenas cerca de 100 anos atrás que foi finalmente estabelecido que os sistemas biológicos têm a capacidade de fixar azoto<sup>24</sup>.

O azoto é um elemento fundamental à vida terrestre, uma vez que é um constituinte essencial de componentes celulares fundamentais formados por proteínas ou ácidos nucleicos, sendo o diazoto ( $N_2$ ) atmosférico um dos precursores abióticos da biossíntese celular<sup>25</sup>.

A fixação do azoto constitui, para diversos autores, a reacção química mais importante da natureza, a seguir à fotossíntese, sendo ainda um passo limitante da produtividade biológica na maioria das zonas terrestres (excepto em zonas altamente adubadas com fertilizantes azotados ou em regiões virgens onde existe uma forte possibilidade de existir N por putrefacção)<sup>21</sup>.

A sua fixação química em larga escala só foi possível a partir 1908, por Haber, a partir da primeira instalação comercial de fixação do azoto, que operava a temperatura e pressão elevadas e com um catalisador metálico, aparecendo a indústria química inorgânica moderna. A síntese de Haber constitui uma das primeiras indústrias de catálise, de larga escala, a ser introduzida (após a oxidação do  $SO_2$  e do  $NH_3$ ). Exige, contudo, um elevado consumo energético. Foi Bosch que, colaborando com Haber, conseguiu um novo processo de obtenção do hidrogénio por “steam-reforming”.

De uma forma geral pode-se dividir as formas de fixação química do  $N_2$  em três processos distintos: a fixação biológica – a partir do enzima nitrogenase, a fixação industrial – método Haber-Bosch e por fim a fixação laboratorial – existem diversos métodos sempre associados à utilização de complexo para a coordenação do  $N_2$  (ver Fig. 1.1).



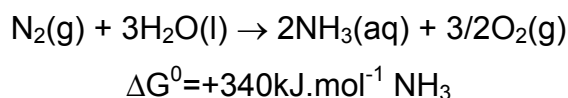
**Figura 1.1-** Esquema geral das diversas formas de fixação de  $N_2$

### 1.2.1- Fixação Biológica

Os sistemas biológicos fixadores são de dois tipos fundamentais: simbióticos (em que o organismo fixador forma uma simbiose com uma planta, podendo o azoto ser incorporado directamente nesta após captura por aquele) e assimbióticos (nos quais o organismo fixador retém a maioria do azoto fixado, até à morte ou decomposição, sendo só então o azoto utilizável pela planta). A contribuição mais importante decorre dos sistemas simbióticos, com um valor estimado de cerca de 80% da fixação global <sup>26</sup>.

A fixação do azoto é assim um factor determinante para a produtividade dos lagos, estando estritamente correlacionada com a presença de cianobactérias possuidoras de heterocistos. Os heterocistos são células especializadas que aparecem exclusivamente na maior parte das cianobactérias filamentosas, e constituem o único sítio de fixação de azoto, uma vez que têm o enzima nitrogenase <sup>27</sup>.

O consumo energético existente na fixação de azoto biológica é elevado, o qual é facilmente visualizado através da reacção seguinte entre o diazoto e a água:

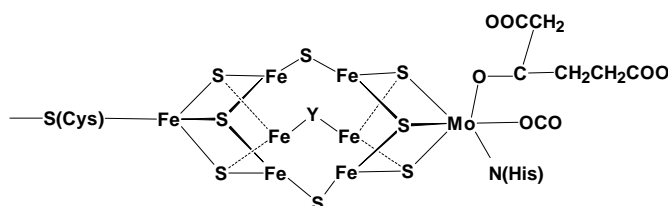


#### Equação 1.1- Reacção da Fixação Biológica de Azoto

Embora já em 1930 se descobrisse que o crescimento da *Azotobacter*, sob azoto, era estimulado pela presença de molibdénio, este facto só foi explicado posteriormente aquando da separação de dois componentes da nitrogenase, apresentando-se um dos quais com aquele elemento <sup>28</sup>.

Este enzima é formado por duas proteínas de ferro e enxofre, uma delas também contendo molibdénio, as quais só conjuntamente manifestam a actividade catalítica <sup>20</sup>.

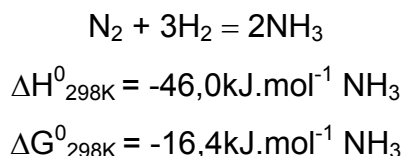
Foi obtida a partir da técnica de cristalografia de raio X a estrutura do centro de molibdénio, ou também chamado cofactor FeMo (ver Fig. 2.1) <sup>29</sup>.



**Figura 2.1-** Modelo estrutural do cofactor FeMo

### 1.2.2- Técnica Haber-Bosch

Em 1904 Fritz Haber inicia os estudos de reversibilidade da síntese de amoníaco à pressão atmosférica.



#### **Equação 2.1-** Reacção de Fixação de Azoto de Haber

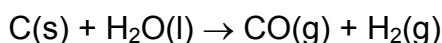
Os valores baixos de rendimento com valores extremamente elevados de temperatura (na ordem dos 1000°C) mostraram-se desinteressantes no ponto de vista industrial.

Após a reunião em Hamburgo da Sociedade Bunsen, em que Walther Nernst contestou os rendimentos de Haber, este iniciou estudos a altas pressões e elevadas temperaturas na presença de um catalisador metálico (tal como o ferro, urânio ou ósmio, em forma metálica de liga ou em compostos nitretos ou carbites) e de espécies “promotoras” e recorrendo à reciclagem dos reagentes não consumidos foi possível a síntese do amoníaco em rendimentos de interesse industrial: em 1908 (4 anos após o início dos estudos) foi patenteado por Haber e a companhia BASF o método de síntese do amoníaco a temperaturas entre 500 e 1000°C (dependendo do catalisador) e a altas pressões mantidas durante todo o processo, inclusivamente na fase de separação do amoníaco (removido por condensação ou por absorção) <sup>30</sup>.

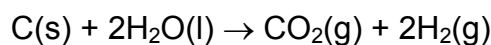
Haber conseguiu assim acelerar a reacção de síntese tornando-a comercialmente viável, e em 1918 ganhou o prémio Nobel da Química pela “síntese da amónia a partir dos seus elementos” <sup>31</sup>. Os reagentes (N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>) não consumidos, após separação do NH<sub>3</sub> formado, são reciclados para o reactor, com compensação da porção gasta na reacção.

O processo global de síntese do amoníaco envolve, contudo, também a produção de gás de síntese (N<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>) a qual exige um consumo energético considerável sobretudo na obtenção do hidrogénio.

Alternativamente foi desenvolvida por Carl Bosh, trabalhando com Haber na BASF, um outro processo de obtenção de H<sub>2</sub>, a partir do gás de água obtido por gasificação do carvão em reacção endotérmica com água a elevada temperatura.



$$\Delta H^0_{298\text{K}} = 41,9 \text{ Kcal.mol}^{-1} \text{ H}_2$$

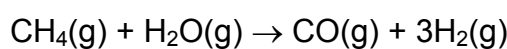


$$\Delta H^0_{298\text{K}} = 21,3\text{kcal.mol}^{-1} \text{ H}_2$$

**Equação 3.1-** Processo alternativo de obtenção de  $\text{H}_2$  desenvolvido por Carl Bosch

Este processo foi sujeito a alguns aperfeiçoamentos, mas um aumento considerável de eficiência foi conseguido quando se passou a usar um hidrocarboneto líquido ou o gás natural em vez do carvão ou coque. Os processos fundamentais são os de “steam-reforming” e de oxidação parcial.

No processo de “steam-reforming”, procede-se à mistura de um hidrocarboneto no estado gasoso com vapor de água sobreaquecido, seguida de passagem sobre um catalisador de níquel a cerca de  $800^\circ\text{C}$ . Considerando a reacção a partir do metano tem-se a equação apresentada em seguida.

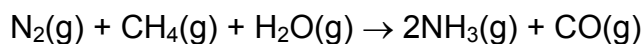


$$\Delta H^0_{298\text{K}} = 206\text{kJ.mol}^{-1} \text{ CH}_4$$

$$\Delta G^0_{298\text{K}} = 142\text{kJ.mol}^{-1} \text{ CH}_4$$

**Equação 4.1-** Reacção de produção de  $\text{H}_2$  a partir de  $\text{CH}_4$  no processo de “steam-reforming”

Assim, considerando o processo global de síntese do amoníaco através da produção do hidrogénio por “steam-reforming”, a reacção correspondente, é representada pela equação seguinte.



**Equação 5.1-** Reacção Global de síntese do amoníaco através da produção de  $\text{H}_2$  por “steam-reforming”

A reacção é endotérmica ( $\Delta H^0_{298\text{K}} = +57\text{kJ.mol}^{-1} \text{ NH}_3$ ) e termodinamicamente desfavorável a  $298\text{K}$  ( $\Delta G^0_{298\text{K}} = +54,4\text{kJ.mol}^{-1} \text{ NH}_3$ )<sup>24</sup>.



Carl Bosch ganhou igualmente o prémio Nobel da Química em 1931 com a “reconhecimento da sua contribuição na invenção e desenvolvimento de métodos químicos a pressões elevadas”.

### 1.2.3- Outros métodos de fixação química

Nos processos laboratoriais possíveis de fixação do  $N_2$ , deve-se referir o trabalho da equipa de Shilov <sup>24</sup>, que desenvolveu sistemas de fixação de azoto em meio aquoso. Por exemplo, a mistura de um composto de vanádio (II) com um polifenol que fixe o azoto, numa determinada gama de pH (na zona alcalina). Este processo tem a possibilidade de utilizar um eléctrodo para proporcionar o poder de redução. A maioria dos sistemas propostos são heterogéneos, com propriedades catalíticas, tendo a capacidade de reduzir o azoto na presença de água. Contudo os mecanismos utilizados nunca foram determinados. A originalidade deste processo é a imitação, muito próxima, dos sistemas biológicos, como também a utilização de eléctrodos para promover um poder redutor <sup>24</sup>.

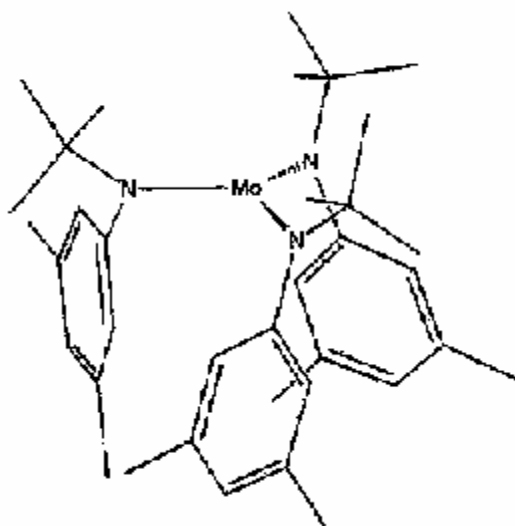
Pode ser definida outra forma de fixação do azoto a partir de um complexo com electrófilos, incluindo o protão e os radicais orgânicos livres. O mecanismo deste tipo de reacção foi razoavelmente estabelecido. Vários processos utilizando complexos de metais de transição foram desenvolvidos por diversos grupos de investigação. Por exemplo a utilização de um complexo de Ruténio e o  $HCo(CO)_4$  em vez de um ácido mineral para protonar o complexo de azoto é relativamente recente, não sendo os agentes de protonação de mais fácil acesso, e a síntese com o azoto também não é necessariamente fácil <sup>27</sup>.

Diversos estudos nas sínteses e reactividade de complexos de  $N_2$  levaram à demonstração que a redução do  $N_2$  pode ser feita não só através dos metais presentes na fixação biológica do  $N_2$ , tais como Fe, Mo e V, mas também por diversos metais de transição. Os resultados destes estudos podem promover alguns princípios básicos para se perceber o mecanismo de redução no sistema biológico de fixação do  $N_2$  <sup>26</sup>.

### 1.2.4- Trabalho da equipa de C. Cummins

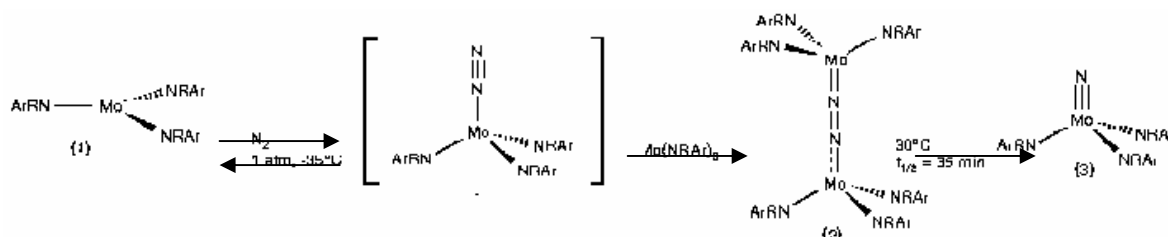
Laplaza e Cummins deram a conhecer a síntese e a caracterização estrutural de um complexo tri-coordenado de Mo(III),  $\text{Mo}(\text{NRAr})_3$  (onde  $\text{R} = \text{C}(\text{CD}_3)_2\text{CH}_3$  e  $\text{Ar} = 3,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_2$ )

1.



**Figura 3.1-** Estrutura molecular de  $\text{Mo}(\text{NRAr})_3$  1

A purificação do composto laranja avermelhado **1** consiste na recristalização sob atmosfera inerte uma solução de éter etílico, 0,1M, a  $-35^\circ\text{C}$ . Quando pretendiam recristalizar **1** em atmosfera de  $\text{N}_2$ , a solução adquiriu uma cor púrpura intensa em menos de 45 minutos. Quando a solução era de tolueno a coloração púrpura demorava cerca de 48 horas a aparecer. Examinaram a espécie através de espectros de RMN e atribuíram à espécie púrpura **2** (ver Fig. 4.1). Quando aqueceram a solução púrpura até aos  $30^\circ\text{C}$ , a solução começou a apresentar progressivamente uma alteração da sua coloração para dourado. O espectro de RMN identificou como sendo o complexo de nitrilo Mo(VI) **3** (ver Fig. 4.1).



**Figura 4.1-** Sequência proposta da reacção de conversão do  $\text{Mo}(\text{NRAr})_3$  **1** em  $\text{N}\equiv\text{Mo}(\text{NRAr})_3$  **3** na presença de  $\text{N}_2$

Foi verificado que a reacção se dá mais rapidamente quando se coloca inicialmente o complexo **1** a uma temperatura de  $-35^{\circ}\text{C}$  do que à temperatura ambiente, não aparecendo, nestas últimas condições, a solução em éter etílico púrpura em menos de 2 a 8 horas, e a conversão final para o complexo **3** não é apreciável ( $\leq 5\%$ ), o que se justifica pela maior solubilidade de  $\text{N}_2$  com a diminuição da temperatura em solventes orgânicos <sup>1</sup>.

Numa pesquisa efectuada na *Web science*, em Fevereiro de 2006, com as palavras-chave “Cummins CC”, no autor e “Dinitrogen Cleavage”, no título, revelou a existência de 16 referências, tendo sido verificado que a equipa continua com trabalhos de investigação na área de cisão de ligações de pequenas moléculas a partir de complexos metálicos, com vista a transformar substâncias naturais existentes em grande quantidade em estruturas úteis para a Química, estando na bibliografia apresentado os dois últimos trabalhos publicados <sup>32 33</sup>.

### 1.3 - Modelação Matemática de Dinâmica de Fluidos

#### 1.3.1. Computational Fluid Dynamics (CFD)

As hipóteses de interpretação dos resultados obtidos levaram-nos a um estudo de comparação entre tempos característicos de difusão de gases densos e de sedimentação de sólidos num fluido. Tivemos que recorrer, ainda que numa forma sumária, a métodos de simulação matemática de dinâmica de fluidos.

Uma das ferramentas utilizadas foi CFD (Computational Fluid Dynamics), recorrendo a uma plataforma computacional comercial disponível no Departamento de Química da FCT UNL.

CFD é uma sigla que descreve a “simulação numérica” da dinâmica de fluidos. Tal como para outras Ciências da Física, a computação numérica constitui uma ponte entre os ramos, teórico e experimental, que os complementa sem os substituir. A simulação numérica da dinâmica dos fluidos está na realidade igualmente próxima da área experimental como da teoria. Duma forma genérica, pode dizer-se que o processo de simulação numérica começa com o estabelecimento duma rede de diferenças finitas, em cujos nodos serão definidas as soluções. Tal como em outros problemas numéricos, a definição das condições iniciais e do valor inicial dos parâmetros do problema constitui uma importante parte da abordagem. Uma descrição sistemática do processo de cálculo é dada na referência bibliográfica <sup>34</sup>.

A plataforma de software “*gPROMS*”, disponível no Departamento de Química da FCT UNL, foi a utilizada neste trabalho. Esta plataforma pode ser usada para modelação e optimização de processos com parâmetros agregados e distribuídos, combinando características discretas e contínuas <sup>35</sup>.

#### 1.3.2. Modelação de difusão dum gás e de sedimentação dum sólido num fluido denso

A propagação de uma frente de concentração difusional tem uma solução analítica bem conhecida, que pode ser aproximada por <sup>36</sup>

$$\frac{C(z,t)}{C_0} \approx \operatorname{erfc}\left(\frac{z - vt}{2\sqrt{D_m t}}\right),$$

**Equação 6.1-** Aproximação da propagação de uma frente reaccional

em que  $z$  é a coordenada espacial,  $t$  é a coordenada temporal,  $v$  é a velocidade de transporte convectivo e  $D$  é o coeficiente de dispersão. Para uma frente de concentração puramente difusional,  $v=0$  e  $D = D_m$ , sendo  $C$  a difusividade molecular:

$$\frac{C(z,t)}{C_0} \approx \operatorname{erfc}\left(\frac{z}{2\sqrt{D_m t}}\right).$$

**Equação 7.1-** Aproximação da propagação de uma frente de concentração puramente difusional

Por outro lado, a velocidade terminal de sedimentação,  $v_t$ , de uma partícula esférica rígida pode ser obtida pela Lei de Stokes <sup>36</sup> para números de Reynolds inferiores a 0,2:

$$v_t = \frac{d^2(\rho_s - \rho)g}{18\mu},$$

**Equação 8.1-** Velocidade terminal de sedimentação

em que  $d$  e  $\rho_s$  são, respectivamente, o diâmetro e a massa específica da partícula,  $g = 9.81 \text{ m/s}^2$  é a aceleração da gravidade, e  $\rho$  e  $\mu$  são, respectivamente, a massa específica e viscosidade do fluido.

O tempo  $t_\delta$  necessário para que a frente de sedimentação percorra uma distância  $\delta$  é simplesmente

$$t_\delta = \delta / v_t.$$

**Equação 9.1-** Determinação do tempo da frente de sedimentação

## 1.4- Trabalho apresentado nesta tese

A ideia base deste trabalho resultou da análise das características da reacção descrita por Cummins e os seus colaboradores <sup>1</sup>. Sendo uma reacção em solução líquida envolvendo um gás, esta só é realizável a baixa temperatura, porque a solubilidade do reagente gasoso no solvente líquido é demasiado baixa à temperatura ambiente. Realizando-se a uma temperatura baixa ( $-35^{\circ}\text{C}$  <sup>1</sup>) a reacção é muito lenta (cerca de 45 minutos quando o solvente é o éter etílico <sup>1</sup>).

Uma das principais vantagens apresentadas na utilização dos fluidos supercríticos como solventes em reacção química é a sua capacidade de dissolver gases. Assim, o trabalho apresentado nesta tese explorou a reacção de fixação de azoto apresentada pelos autores acima referidos, utilizando como solvente xénon supercrítico.

O programa inicial de trabalho compreendia a síntese do composto utilizado por Laplaza e Cummins e a medida da velocidade da sua reacção por espectrofotometria visível, numa célula de alta pressão construída para o efeito. A realização deste programa deparou com dificuldades experimentais que levaram a alterações significativas. A sequência de passos efectivamente realizada foi:

1. A síntese do composto  $\text{Mo}(\text{NRAr})_3$  (**1**) (em que R é  $\text{C}(\text{CD}_3)_2\text{CH}_3$  e Ar é 3,5- $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ , utilizando técnicas de atmosfera de árgon, devido à alta reactividade do composto objectivo.
2. A construção dum novo aparelho de altas pressões, com um reactor constituído por uma célula com janelas de safira, projectado para a medida espectrofotométrica da concentração dos compostos de Mo corados, reagente e produto da reacção a monitorar. Este aparelho sofreu alterações sucessivas durante a execução da parte experimental do trabalho, com o objectivo de (a) facilitar a solubilização do composto **1** em xénon; (b) facilitar a difusão de azoto no solvente.
3. Medida da solubilidade do composto **1** em xénon supercrítico.
4. Medidas da cinética da reacções do composto **1** com azoto, em condições variadas, e utilizando técnicas diferentes das planeadas medidas espectrofotométricas e, em particular, filmagens que registaram variações rápidas de coloração de partes do volume do reactor de janelas de safira.

5. A utilização de técnicas de Dinâmica de Fluidos Computacional (CFD) e de cálculos para simular cinéticas de difusão de azoto em xénon e de sedimentação de sólidos em xénon supercrítico, para tentar interpretar os resultados obtidos.

#### **1.4.1- Descrição genérica dos ensaios experimentais efectuados**

### **1. SÍNTESE**

#### **A.1. Montagem da Instalação**

Na primeira metade do ano de 1996 foi iniciado o dimensionamento, preparação e execução da instalação de síntese em ambiente inerte.

À época, não existia no laboratório nenhuma instalação com as características necessárias para o desenvolvimento desta fase do trabalho, dado tanto a sua complexidade, bem como à necessidade de equipamento disponível para a execução dos diversos passos descritos no capítulo 2.

Dado a grande maioria do equipamento para a instalação ser de vidro, foram construídos em oficina específica tanto o corpo central, onde se poderiam efectuar a transição de vácuo – gás inerte, como todos os schlenk, balões com duas tubuladuras e tubos de transferência.

Em relação aos compostos necessários para a execução das diversas sínteses, devido à sua especificidade, foi necessário efectuar aprovisionamentos que se tornavam por vezes morosos.

Assim pode-se considerar, que de uma forma geral, os primeiros 6 meses foram utilizados na execução desta montagem e seu teste.

#### **A.2. Preparação dos Compostos**

Após a execução da montagem da instalação foi iniciada a execução das diversas sínteses, que foram efectuadas, em diversas tentativas, no ano e meio seguinte.

A descrição da sequência de sínteses necessárias encontra-se no capítulo 2. A execução sequencial deste conjunto sofreu, no entanto, vicissitudes várias, dado o elevado grau de dificuldade de trabalhar com compostos altamente reactivos.

É também de ter em conta que uma sequência das diversas etapas para chegar ao complexo final não se consegue completar em menos de 1,5 meses, tendo em conta todas



as etapas, bem como a necessidade de purificação e pré-secagem de solventes, nomeadamente por destilação em vácuo.

Alguns dos passos limitantes da velocidade do progresso da síntese foram:

- a) A utilização de peneiros moleculares activados em mufla a 300°C durante um dia, com mais um dia no exicador, de cujo tratamento é igualmente efectuada descrição breve no capítulo 2.1.
- b) a utilização de acetona deuterada, que, pelo seu elevado preço, requeria recuperação a partir de uma pré-trap ao take-off de forma a captar a acetona com azoto líquido.
- c) A especial atenção a dedicar ao armazenamento dos complexos intermédios, que além de terem de estar em atmosfera inerte, têm que ser protegidos do contacto com a luz.
- d) O cuidado especial com todo o equipamento de vidro a entrar em contacto directo com os complexos, de forma a minimizar o risco de contacto com quaisquer impurezas, incluindo água.

Devido ao baixo rendimento das reacções intermédias, a sequência de reacções teve que ser repetida numerosas vezes. Multiplicaram-se também tentativas de melhorar os complexos intermediários obtidos, através de métodos de lavagem com nova quantidade de solvente seco e desarejado, bem como, por vezes, filtração. Se fosse verificada a existência de grande quantidade de solvente, como, por exemplo, por espectroscopia de infravermelhos para o caso do acetonitrilo, os complexos eram secos através de ciclos de vácuo.

Apesar de todos estes cuidados e de se terem efectuado repetidos ensaios da síntese final, verificou-se não se conseguir acumular a quantidade de produto necessária para realizar as experiências programadas. Na realidade, concluímos existir um acumulado de impurezas, provenientes tanto das reacções intermédias como da final, que não tivemos forma de ultrapassar.

Assim optou-se por solicitar à equipa de Cummins esclarecimentos aos procedimentos efectuados, tendo-se estes finalmente disponibilizado para facultar o complexo final sintetizado.

## 2. REACÇÃO Xe

### B.1. Montagem da Instalação

Na primeira metade do ano de 1998 foi efectuado todo o dimensionamento e execução de raiz da instalação de alta pressão, tanto da célula reaccional (ver capítulo 3.1), bem como da instalação propriamente dita, tendo sido igualmente montada uma linha de vácuo ligada à instalação.

Dada a reactividade extrema do complexo que foi utilizado, foi construída uma zona móvel da instalação de alta pressão, incluindo o reactor, de forma a ser possível adicionar o complexo directamente ao reactor, em atmosfera de árgon e dentro da caixa de luvas. O dimensionamento dessa zona teve como condicionante a antecâmara da caixa de luvas.

Por outro lado, o dimensionamento do reactor teve também em conta as dimensões da zona de colocação de amostras do espectrofotómetro, de forma ao seu encaixe e alinhamento como feixe luminoso ser garantido, bem como a minimização da entrada de luz natural. A opção de utilização de espectrofotómetro para acompanhamento da reacção teve como base a alteração de coloração durante o decorrer da reacção do complexo com o azoto, tal como descrito por Laplaza *et al.*

### B.2. Testes de solubilidade

Na segunda metade do ano de 1998 foram efectuados diversos ensaios com os complexos intermédios da reacção, dado que o produto final obtido tinha muitas impurezas, e o fornecido pela equipa de Cummins só chegou já no final do ano de 1998.

Assim foram desenvolvidos diversos testes de solubilidade utilizando medias espectrofotométricas, tendo sido verificadas diversas condicionantes, conforme descrito no capítulo 3.2.1. Conseguia-se visualizar uma coloração indicativa da dissolução do complexo no xénon supercrítico, contudo verificava a existência de manchas nas janelas de safira que tornaram altamente imprecisas as leituras do espectrofotómetro. Em termos temporais, para garantir todas as condições, bem como para a execução de um ensaio de solubilidade era dispendida pelo menos 1 semana, tendo sido efectuado cerca de 10 ensaios de solubilidade com complexos intermédios. Em 3 desses ensaios foi também utilizado tolueno como co-solvente, para verificar se minimizava o aparecimento de manchas nas janelas de safira, solução posteriormente colocada de parte.

No final do ano de 1998 chegou o complexo vindo da equipa de Cummins, tendo-se então efectuado os ensaios de solubilidade já com o complexo com que se pretendia efectuar a reacção. Verificaram-se de novo os problemas ocorridos com os complexos intermédios.

Estes ensaios de solubilidade decorreram durante cerca de 1 mês, ou seja, até meados de Janeiro de 1999.

Em simultâneo com os primeiros ensaios reaccionais, foi ainda verificada a possibilidade de efectuar uma pré-dissolução do complexo em xénon, num reactor com um volume 5 vezes superior ao existente, de forma a garantir a minimização de partículas de complexo em suspensão no interior do reactor com janelas de safira. Contudo não houve melhorias na visualização espectrofotométrica da reacção

### B.3. Reacção

No final de Janeiro de 1999 foram efectuadas os primeiros ensaios de reacção, adicionando azoto ao xénon e complexo existente na célula, tendo-se verificado um faseamento vertical de coloração, conforme descrito no capítulo 3.2.2. A existência do composto final, correspondente à cisão da molécula de azoto, foi observada, não só pelo aparecimento da coloração típica deste composto, como por análise de NMR.

Colocou-se a hipótese do faseamento de cores ser devido ao facto da injeção de azoto ser efectuada pela parte superior da célula reaccional. Modificou-se esta, tendo-se efectuado um alongamento da tubagem de admissão de azoto até à zona inferior da célula. Foi então verificado que, quando da entrada do azoto pela parte inferior, aparecia uma nuvem escura que atravessava a célula até à zona superior e a partir daí voltava a existir uma progressão descendente de frentes de coloração.

Esta não homogeneidade de coloração na célula foi considerada como inviabilizando definitivamente o acompanhamento da reacção por medidas espectrofotométricas. Optou-se assim por filmar as reacções, o que permitia a observação da cinética de descida das frentes de separação de cores na célula. Foi realizado um total de 28 ensaios, que ocorreram no primeiro semestre de 1999.

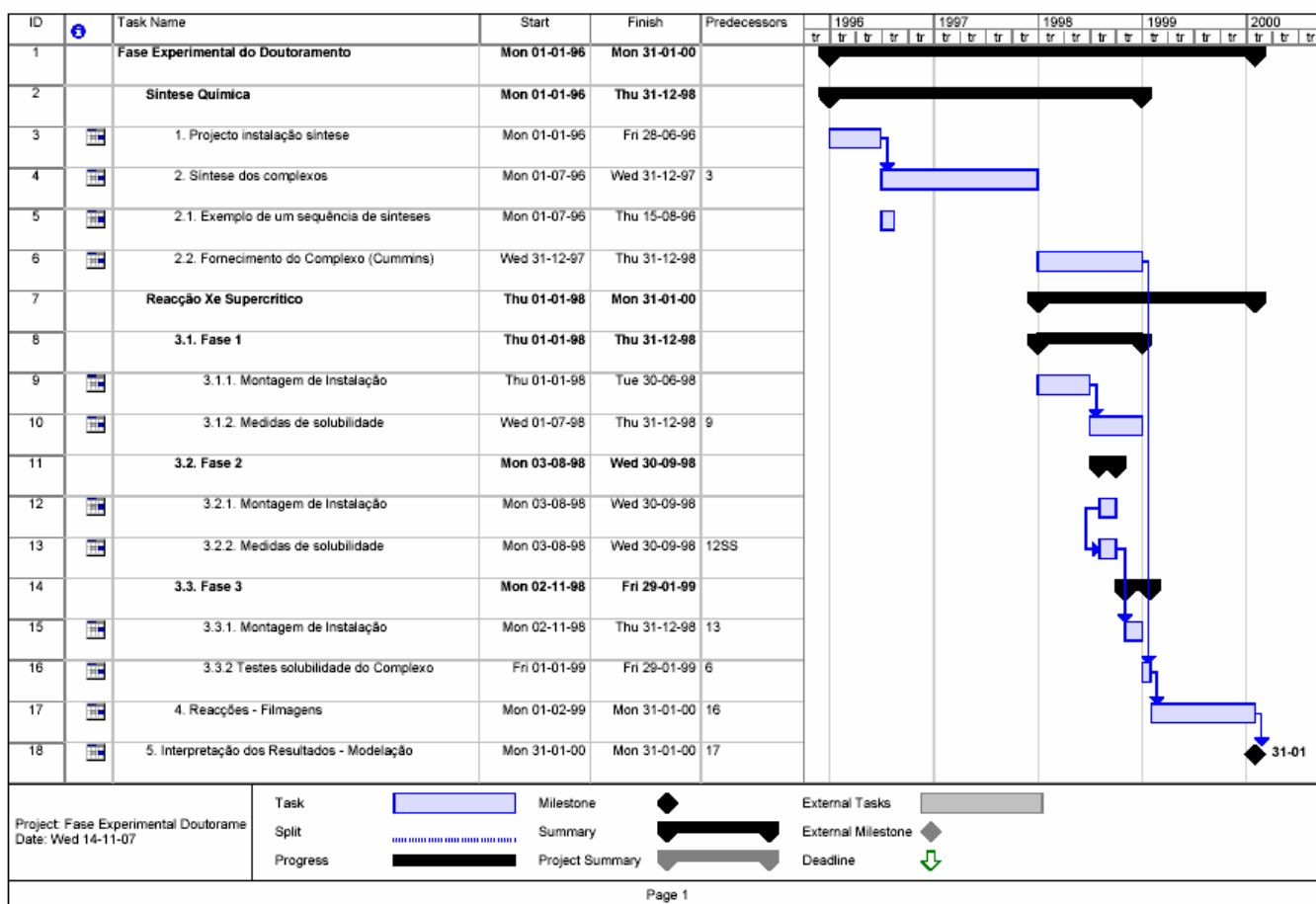
Foram colocadas diversas hipóteses de interpretação dos fenómenos verificados. Em particular interessava-nos perceber qual o fenómeno responsável pela progressiva descida das frentes de separação de cor, utilizando para tal os dados cinéticos recolhidos das filmagens. No aparte final de 1999 e início de 2000, foram utilizados métodos de modelação matemática, conforme descrito no capítulo 3.3.3.

As hipóteses que pareciam passíveis de explicar a evolução da frente colorida eram:

- Difusão do azoto em xénon;
- Sedimentação de complexo sólido não dissolvido.

Utilizaram-se técnicas de simulação de dinâmica de fluidos em computador para a primeira hipótese. Verificou-se que os tempos característicos da difusão não eram compatíveis com os determinados a partir das filmagens. Por outro lado, a modelação da sedimentação, em condições específicas, apresentou tempos característicos idênticos aos obtidos nas filmagens.

De uma forma sistematizada apresenta-se em seguida a evolução temporal do desenvolvimento dos trabalhos práticos da presente tese.



## 1.4.2- Instalações Construídas

### 1.4.2.1- Instalação de Síntese

Foi construída uma instalação de vácuo para síntese, dado que grande parte dos produtos reaccionais não podiam estar em contacto com ar. A instalação apresentava 5 válvulas duplas, para gás e vácuo, tendo-se colocado uma armadilha de gases antes da ligação à bomba de vácuo. Na construção da instalação teve-se em conta a possibilidade de existir necessidade de substituir o gás inerte.

Na secagem dos solventes para além da pré-secagem efectuada foi necessário uma instalação de destilação sob atmosfera de azoto, igual para os casos do acetonitrilo, THF, éter e n-Hexano. No caso da instalação para secagem do 3,5-dimetilanilina foi necessário fazer em condições de vácuo de forma a diminuir o ponto de ebulição. Relativamente ao diclorometano a destilação foi feita numa instalação com balão de 1 tubuladura, e sob atmosfera de azoto.

A maioria das etapas de síntese foi efectuada na instalação de vácuo para síntese, sendo a transferência de qualquer composto efectuada com ajuda de 2 “suba-seals” e 1 tubo de vidro, em atmosfera inerte, de forma a minimizar o contacto com o ar.

### 1.4.2.2- Instalação de Reacção Química

A instalação de alta pressão foi construída de raiz tendo em conta para a sua disposição e estrutura o espaço físico disponível no laboratório (aproximadamente 1 metro de bancada) e as medidas internas do espectrofotómetro para construir a célula e a sua estrutura de suporte, uma vez que se pretendia inicialmente seguir a reacção através de medidas do espectrofotómetro.

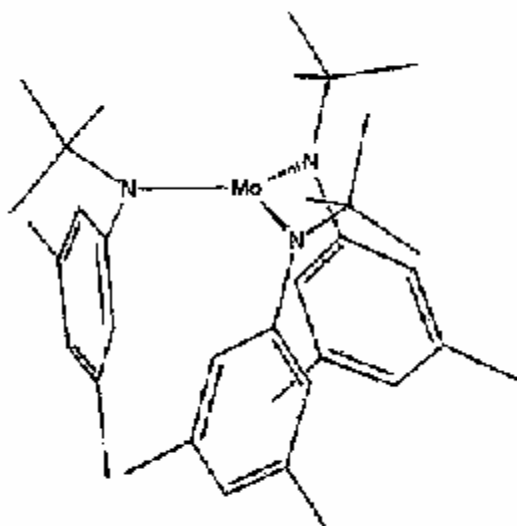
Foi igualmente necessário construir uma linha de vácuo para assegurar a limpeza interna da instalação, nas zonas que iriam estar em contacto com o ar, pois tinha que assegurar o menor contacto possível do complexo de molibdénio com a atmosfera (o complexo degrada-se ao ar).

Devido ao complexo de molibdénio ser instável ao ar a zona onde se introduzia o complexo devia ser movível para o complexo sair de dentro da caixa de luvas para esse compartimento movível da instalação.

A instalação será mais pormenorizadamente descrita no cap.3.1.

## 2. Síntese Química

A primeira fase da parte experimental da tese de doutoramento teve como objectivo sintetizar o complexo tricoordenado de molibdénio (III),  $\text{Mo}(\text{NRAr})_3$ , onde R é  $\text{C}(\text{CD}_3)_2\text{CH}_3$  e Ar é 3,5- $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ .

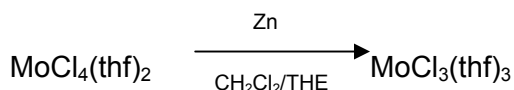
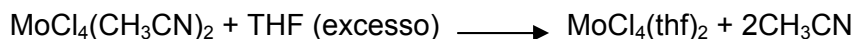
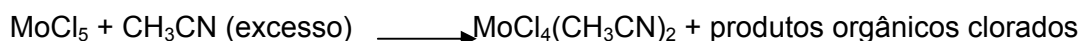
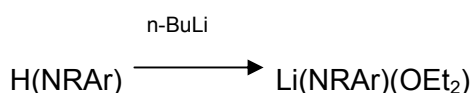
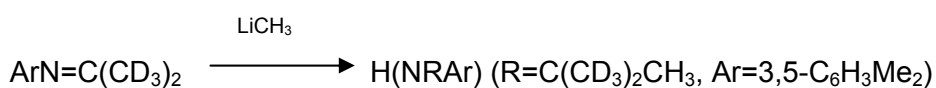
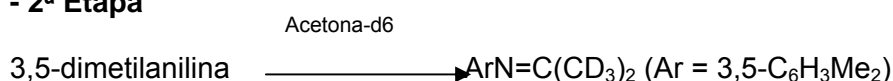


**Figura 1.2-** Complexo tricoordenado de molibdénio (III)

Foi utilizada, para o efeito, uma instalação de vácuo para síntese, com 5 válvulas duplas para vácuo e gás, existindo uma armadilha de gases antes da ligação à bomba de vácuo. A instalação estava preparada para quando houvesse necessidade de substituir o gás inerte, o que veio a ser necessário. Na descrição seguinte das sínteses ver-se-á que inicialmente se utilizou azoto como o gás para a atmosfera inerte, e nas últimas sínteses já se utilizou o argón, uma vez que o complexo a ser formado reage directamente com o azoto.

As sínteses intermédias dividem-se em 3 etapas, ou seja, uma primeira em que existem três reacções com o objectivo de ter como produto final um complexo de molibdénio intermédio, uma segunda etapa tem com objectivo formar um complexo de lítio, por fim numa terceira etapa juntam-se os dois complexos anteriores para formar o complexo de molibdénio final (ver Figura 1.2).

De uma forma sistematizada foram executadas as seguintes reacções:

**- 1ª Etapa****Equação 1.2 – 1ª Etapa de Síntese****- 2ª Etapa****Equação 2.2 – 2ª Etapa de Síntese****- 3ª Etapa****Equação 3.2 – 3ª Etapa de Síntese**

Todas estas sínteses tinham sido executadas e descritas anteriormente pela equipa de Christopher C. Cummins sendo apresentadas nos artigos <sup>37 38 39</sup>.

**2.1- Secagem de Solventes**

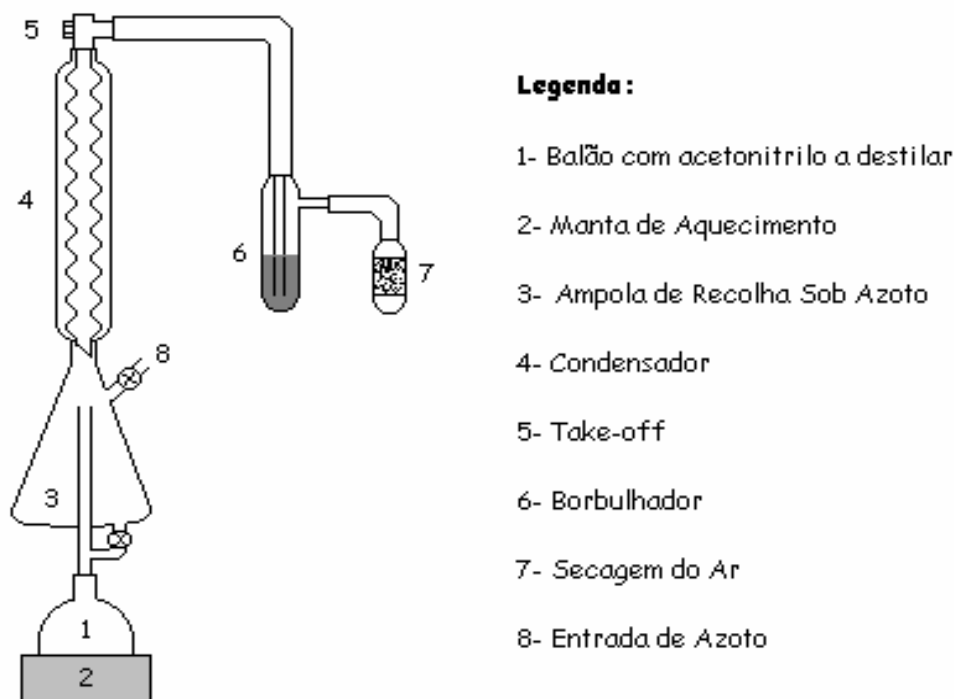
Sendo as reacções, definidas anteriormente, muito sensíveis ao oxigénio e água, os solventes que foram utilizados foram submetidos a um pré-tratamento de secagem de forma a garantir as melhores condições para se darem as sínteses.

**2.1.1- Acetonitrilo**

A secagem é iniciada pela activação dos peneiros moleculares na mufla a 300°C durante mais de um dia e depois vão para o exicador por mais um dia. Em seguida colocou-se a quantidade suficiente de peneiros moleculares no acetonitrilo e deixa-se a absorver por mais

do que um dia. Retirados os peneiros moleculares, adiciona-se o hidreto de cálcio, em muito pequenas quantidades, e deixa-se em repouso durante mais dois dias, no mínimo.

Põe-se em refluxo durante cerca de duas horas, após as quais se procede à recolha do solvente seco.



**Figura 2.2-** Esquema de Destilação do Acetonitrilo

### 2.1.2- THF

Utilizam-se pastilhas de KOH para fazer a pré-secagem do THF durante mais de um dia. Antes da destilação coloca-se fio de sódio com benzofenona (como indicador azul de secagem), tendo que se esperar algumas horas para o THF ficar com uma coloração azul, indicadora do seu grau de secagem.

Tal como o acetonitrilo a destilação faz-se sob atmosfera de azoto, deixando-se em refluxo durante cerca de duas horas antes de se iniciar a recolha, sendo o esquema de destilação igual (Fig.2.2).

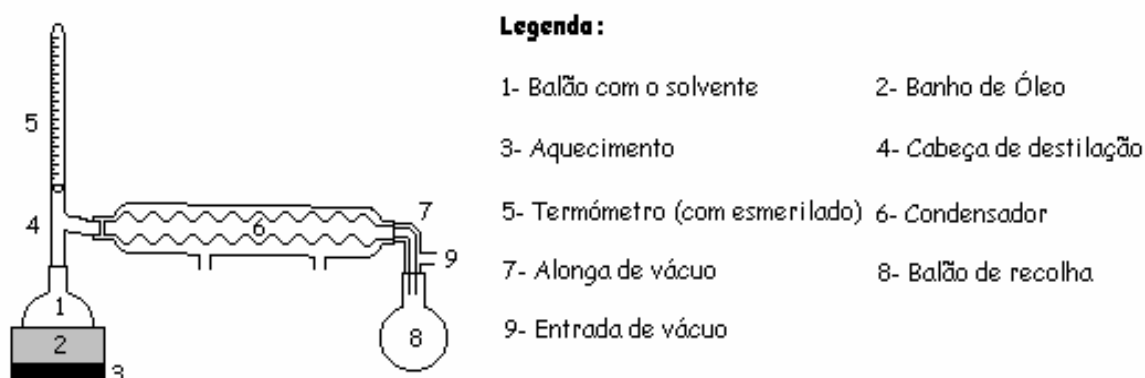


### 2.1.3- Destilação da 3,5-dimetilanilina

A destilação tem que ser feita em vácuo, devido ao ponto de ebulição ser de 105°C, diminuindo-se assim o ponto de ebulição para cerca de 50°C.

Sendo a 3,5-dimetilanilina um composto sensível à luz toda a instalação de destilação é coberta com papel de alumínio.

Sendo o composto muito tóxico a montagem é feita numa hote.



**Figura 3.2-** Esquema de Destilação para o 3,5-dimetilanilina

### 2.1.4- Éter

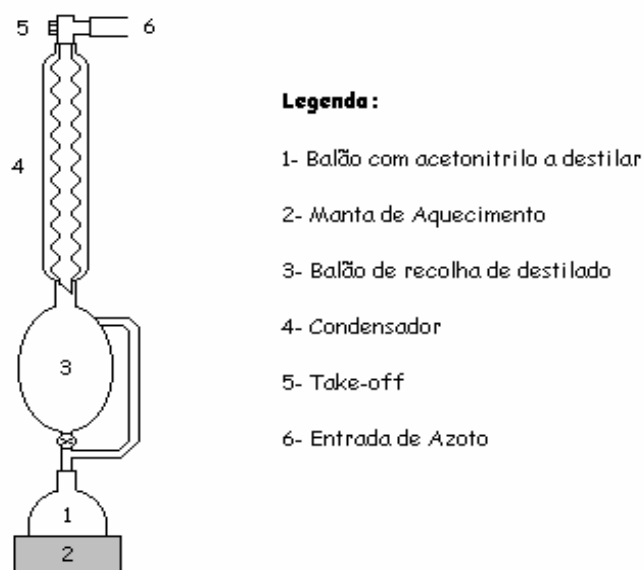
Antes de se utilizar o éter, realiza-se um teste dos peróxidos, uma vez que estes são extremamente explosivos quando são aquecidos.

Em seguida faz-se uma pré-secagem em cloreto de cálcio durante um dia. No dia seguinte, filtra-se graviticamente, com filtro de papel, para o interior de um balão que irá efectuar um destilação. Coloca-se fio de sódio com benzofenona e inicia-se o refluxo até ficar com uma coloração azul, a partir desse ponto, encontra-se em condições para se recolher a quantidade desejada. O esquema de destilação é idêntico ao apresentado no acetonitrilo (Fig.2.2).

### 2.1.5- Diclorometano

Num balão de uma tubuladura (Fig.4.2), deita-se a quantidade suficiente de  $P_2O_5$ , o que terá que ser uma operação rápida, e com ajuda de um filtro de sólidos, devido ao composto ser muito higroscópico.

Após se juntar o diclorometano ao balão para destilar, deixa-se umas horas a refluxar para garantir uma boa secagem do diclorometano.



**Figura 4.2-** Esquema de Destilação do Diclorometano

No início do aquecimento é necessário agitar o balão até regularizar a ebulição (o  $P_2O_5$  tem tendência a aglomerar). A destilação é feita sob atmosfera de azoto.

Há que ter atenção, na limpeza do material que esteve em contacto com o  $P_2O_5$ , se necessário passar inicialmente com etanol, para destruir o composto, e só depois com água.

### 2.1.6- n-Hexano

Sendo o n-hexano um composto pouco higroscópico, a sua pré-secagem pode ser feita com peneiros moleculares activados como no caso do acetonitrilo (ver cap.2.1.1.1).

A secagem é feita da mesma forma que para o THF (ver cap.2.1.1.2).

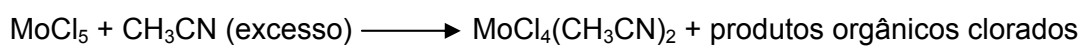
## 2.2- Sínteses

Neste capítulo está descrita toda a sequência de sínteses que levou à produção do complexo de molibdénio  $\text{Mo}(\text{NRAr})_3$  (ver cap.2.1), objectivo principal desta parte do trabalho descrito nesta tese.

### 2.2.1- 1ª Etapa

Esta etapa tem como objectivo final a formação do complexo de molibdénio  $\text{MoCl}_3(\text{thf})_3$  que é utilizado na 3ª Etapa de sínteses para formar o complexo final de molibdénio (ver cap.2). Em todas as operações desta etapa, foi tido em especial atenção o armazenamento dos complexos, que foi sempre sob atmosfera de azoto e protegidos da luz, de forma a evitar a decomposição.

#### 2.2.1.1- Formação do $\text{MoCl}_4(\text{CH}_3\text{CN})_2$



#### **Equação 4.2 – Formação do $\text{MoCl}_4(\text{CH}_3\text{CN})_2$**

Antes de iniciar a reacção o  $\text{MoCl}_5$  é passado sob atmosfera de azoto para o balão de armazenamento do composto e desarejado (três ciclos de vácuo e azoto).

Através de um tubo de vidro transfere-se, com ajuda de duas “suba-sels”, 100ml de acetonitrilo seco, (ver cap.2.1.1) da instalação de destilação para um schlenk. De igual forma passa-se o acetonitrilo para o balão de reacção e junta-se um agitador.

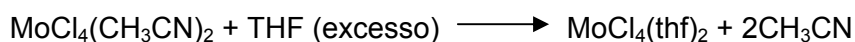
Estando o balão de reacção sob atmosfera de azoto, transfere-se cerca de 20g de  $\text{MoCl}_5$  para o balão. Esta operação é rápida, para o composto estar o mínimo tempo possível ao ar, mas com cuidado porque pode haver um aquecimento brusco, no balão, se juntar uma grande quantidade de uma vez só.

Após a adição deixa-se o balão de reacção em agitação durante 2 horas. Ao fim deste tempo pára-se a agitação e o balão fica à temperatura ambiente durante a noite. O composto formado tem de apresentar uma coloração castanha-alaranjada.

A filtração é feita através de um tubo de transferência com um filtro de papel preso na extremidade em contacto com o composto formado, e com ajuda de dois “suba-seals”, sendo toda a operação feita sob atmosfera de azoto. Para lavar o composto formado são necessários cerca de 20ml de acetonitrilo, previamente seco.

No final da filtração terá que se ter cuidado em retirar todo o acetonitrilo, para que quando se faça vácuo o composto não disperse pelas paredes do schlenk. Faz-se vácuo durante cerca de duas horas, até ficar só sólido e a temperatura do balão voltar à ambiente.

### 2.2.1.2- Formação do $\text{MoCl}_4(\text{thf})_2$



**Equação 5.2** – Formação do  $\text{MoCl}_4(\text{thf})_2$

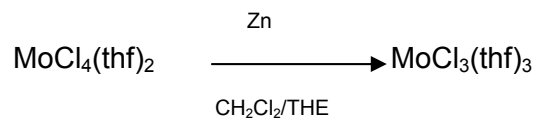
A reacção é efectuada no balão onde está armazenado o complexo que é formado na síntese anterior, para não haver perdas de produto.

Através de um tubo de transferência e de dois “suba-seals”, passa-se o THF da instalação de destilação para um schlenk, cerca de 80ml. De igual modo passa-se o THF para o balão de reacção.

Após a transferência deixa-se numa agitação vigorosa durante cerca de duas horas, iniciando-se a formação de um complexo com uma coloração laranja.

Filtra-se o complexo com um tubo de transferência, com um filtro de papel preso na ponta que está em contacto com o complexo e com ajuda de dois “suba-seals”, ou seja, remove-se o THF em excesso, tendo que se adicionar mais 20ml de THF para lavar o complexo. A operação de filtração é realizada sob atmosfera de azoto.

A remoção do THF tem que ser o mais eficiente possível de forma quando se fazer vácuo, para secar totalmente o produto formado não se disperse nas paredes do schlenk. Deixa-se o produto cerca de duas horas em vácuo até a temperatura do balão voltar à temperatura ambiente.

2.2.1.3- Formação do  $\text{MoCl}_3(\text{thf})_3$ **Equação 6.2** - Formação do  $\text{MoCl}_3(\text{thf})_3$ 

Ao  $\text{MoCl}_4(\text{thf})_2$ , produzido anteriormente, adiciona-se 30g de zinco granulado e 90ml de diclorometano seco (ver cap.2.1.5). A adição é efectuada num schlenk que vai para um banho de gelo ( $0^\circ\text{C}$ ) até se obter uma solução azul escura. É importante não deixar a solução evoluir para uma cor púrpura, pois indica a formação de produtos secundários, o que se reflecte no produto final ter uma coloração rosada em vez de laranja.

A solução é filtrada para retirar o excesso do zinco granulado, sendo em seguida a solução evaporada em vácuo até ficar um volume aproximado de 20ml. Na evaporação, como se está a concentrar, a solução pode adquirir uma coloração púrpura.

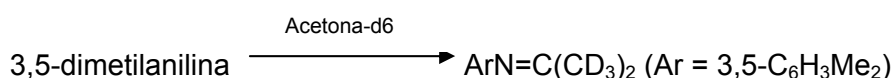
Em seguida, adiciona-se 30ml de THF para precipitar um sólido laranja-acastanhado, que é filtrado.

O sólido é lavado, duas vezes, com cerca de 20ml de THF a  $0^\circ\text{C}$ , de forma a remover as impurezas com uma coloração escura. No final filtra-se e efectua-se vácuo, ficando-se com uns cristais laranja.

No caso de os cristais ficarem com uma coloração rosada (existência de produtos secundários), é necessário efectuar várias lavagens com THF a  $0^\circ\text{C}$  até se conseguir obter os cristais laranja.

## 2.2.2- 2ªEtapa

Nesta etapa são efectuadas três sínteses para a formação do composto  $\text{Li}(\text{NRAr})(\text{OEt}_2)$  que é o segundo composto necessário para a síntese do complexo final de molibdénio (ver cap.2).

2.2.2.1- Formação do  $\text{ArN}=\text{C}(\text{CD}_3)_2$ **Equação 7.2** - Formação do  $\text{ArN}=\text{C}(\text{CD}_3)_2$

Para um balão que contenha 11,2ml de 3,5-dimetilanilina seca (ver cap.2.1.1.3) adicionam-se 20,25g de peneiros moleculares previamente activados e 45ml de acetona deuterada previamente desarejada. A transferência da acetona deuterada é efectuada sob atmosfera de azoto com um tubo de vidro e com ajuda de dois “suba-seals”.

O equilíbrio da reacção desloca-se num sentido ou no outro consoante existe ou não água, devido a esse facto são utilizados os peneiros moleculares, atrás referidos, que têm a porosidade desejada para reter unicamente as moléculas de água, fazendo que o equilíbrio se desloque no sentido pretendido.

O composto é arrefecido até 0°C, num balde de gelo, em vácuo, e fica a reagir durante cerca de 3,5 dias, agitando-se pelo menos uma vez por dia.

No final da reacção efectua-se a filtração sob atmosfera de azoto, sendo o produto final com uma coloração amarela e textura oleosa.

Teve-se em atenção, que todo o material que esteve em contacto com o produto da reacção, deve ser inicialmente lavado com acetona dentro da hote.

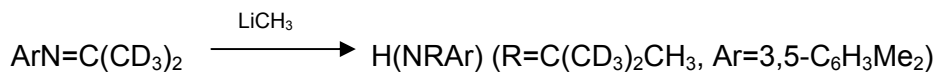
#### *2.2.2.1.1- Recuperação da Acetona-d6*

Ao balão com o filtrado liga-se uma armadilha de gases, antes de ligar à linha de vácuo, a partir de um “take-off”. A armadilha para recuperação da acetona deuterada, tem que estar imergida em azoto líquido, e em seguida faz-se vácuo.

#### *2.1.2.2.1.2- Recuperação dos peneiros moleculares*

Aos peneiros moleculares junta-se uma quantidade significativa de n-pentano e deixa-se em frio durante uma noite. No dia seguinte efectua-se uma filtração, sob vácuo, para outro balão. A este balão faz-se vácuo directamente para a linha de vácuo (não interessa recuperar o n-pentano), ficando ainda produto da reacção com os peneiros moleculares, que se filtra para o balão onde está o restante produto da reacção.

Esta operação continúa até não existir produto da reacção com os peneiros moleculares.

2.2.2.2- Formação do H(NR<sub>Ar</sub>)**Equação 8.2** - Formação do H(NR<sub>Ar</sub>)

Transferem-se cuidadosamente 50ml de LiCH<sub>3</sub> (que inflama facilmente em contacto com o ar) para o balão reaccional sob atmosfera de azoto.

Em seguida o produto final da reacção anterior é passado para um schlenk e adiciona-se 10ml de éter.

Antes de iniciar a reacção fazem-se três ciclos de azoto-vácuo, para garantir que existe o mínimo possível de vapor de água e oxigénio, e o balão com o LiCH<sub>3</sub> tem que estar arrefecido com azoto líquido, sendo a transferência muito lenta uma vez que a reacção é muito exotérmica, assim tem que se ter cuidado com o início da reacção uma vez que pode existir sobreaquecimento.

No final de transferência deixa-se o balão aquecer até à temperatura ambiente e fica a agitar durante 40 horas.

## 2.2.2.2.1- "Work-up"

Ao produto da reacção adiciona-se 1/3 do volume em gelo. Fazem-se três lavagens com cerca de 100ml de éter seco (ver cap.2.1.1.4), numa ampola de decantação. A fase orgânica (a de cima) recolhe-se num erlenmeyer e com a fase líquida efectua-se novamente lavagens.

A fase orgânica apresenta uma coloração verde escura, quase preta, que é passada por uma coluna de alumina, com cerca de 6cm de altura, para a "cor" (impurezas) ser absorvida, ficando no final amarela. No final da fase orgânica passar pela coluna, lava-se esta com éter para remover algum produto que ainda tenha ficado retido.

Em seguida, a fase orgânica vai para o evaporador rotativo para remover o éter em excesso. O óleo que fica no balão tem uma coloração amarela acastanhada.

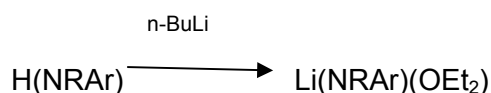
Num balão de 250ml junta-se um agitador magnético e adiciona-se ao óleo 55ml de água destilada e 6ml de HCl concentrado, gota a gota durante cerca de 15 minutos. Aparecem uns flocos brancos, e deixa-se em agitação cerca de 4,5 horas. Quando se passa a solução para outro balão limpa-se o anterior com éter e adiciona-se à solução.

Com ajuda de uma pipeta Pasteur adiciona-se uma solução aquosa de KOH até o precipitado branco se dissolver.

Numa ampola de decantação adiciona-se à solução anterior cerca de 100ml de éter de petróleo por cada uma das três lavagens. Efectua-se a separação de cada lavagem a fase orgânica, que será filtrada por uma coluna de alumina. No final da fase orgânica passar pela coluna, lava-se esta com éter de petróleo para remover todo o produto que ai tenha ficado retido.

Em seguida, a fase orgânica vai para o evaporador rotativo para retirar o éter de petróleo em excesso. No final fica um óleo com uma coloração amarelo acastanhado.

### 2.2.2.3- Formação do $\text{Li}(\text{NRAr})(\text{OEt}_2)$



**Equação 9.2** - Formação do  $\text{Li}(\text{NRAr})(\text{OEt}_2)$

O composto produzido na síntese anterior (cap.2.2.2.2.) é dissolvido em 50ml de hexano seco (ver cap.2.1.1.6). Em seguida, com os mesmos cuidados que se realizou a transferência do  $\text{LiCH}_3$  (ver cap.2.1.2.2.2) transfere-se 12ml, de n-BuLi 2M, que igualmente não pode estar em contacto com o ar. Neste caso a adição é realizada a uma temperatura de cerca de  $-35^\circ\text{C}$ , num banho de acetona e azoto líquido.

Após a adição, deixa-se a solução aquecer até à temperatura ambiente e fica a agitar durante 12 horas.

O hexano é removido em vácuo, ficando um xarope com uma coloração amarelo dourado.

Em seguida, junta-se 10ml de éter seco (ver cap.2.1.4) e deixa-se em banho de gelo até precipitarem uns cristais brancos.

Quando os cristais não precipitarem com facilidade, tem que se adicionar cerca de 25ml de hexano seco (ver cap.2.1.6) e deixar a uma temperatura de  $-35^\circ\text{C}$  durante cerca de 8 horas.

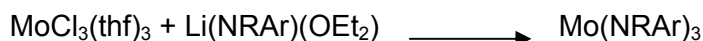
Filtra-se o precipitado e lava-se com cerca de 10ml de hexano frio (a  $-35^\circ\text{C}$ ), filtrando-se novamente. No final seca-se sob vácuo obtendo-se um pó branco.



### 2.2.3- 3ªEtapa

Com os produtos finais das duas etapas anteriores sintetiza-se o complexo final de molibdénio (ver cap.2).

#### 2.2.3.1- Formação do Mo(NR<sub>Ar</sub>)<sub>3</sub>



**Equação 10.2** - Formação do Mo(NR<sub>Ar</sub>)<sub>3</sub>

A 1,74g de MoCl<sub>3</sub>(thf)<sub>3</sub> juntam-se cerca de 70ml de éter seco (ver cap.2.1.1.4), sob atmosfera de azoto, num banho de acetona e azoto líquido, a uma temperatura de cerca de -100°C, em seguida, junta-se cerca de 2,2g de Li(NR<sub>Ar</sub>)(OEt<sub>2</sub>), passando-se a atmosfera para árgon.

Em seguida, deixa-se aquecer até à temperatura ambiente e agita-se durante 2,5 horas.

O LiCl e o excesso de MoCl<sub>3</sub>(thf)<sub>3</sub> são removidos por filtração. Concentra-se a solução (remove-se parte do éter fazendo vácuo), sob atmosfera de árgon e deixa-se a -35°C.

Se não houver logo precipitação, junta-se mais 20ml de éter seco (ver cap.2.1.1.4) e filtram-se novamente as impurezas. Se ainda não houver precipitado, faz-se uma coluna de alumina neutra. Primeiro passa-se o éter seco e depois a solução, o que faz com que se removam as restantes impurezas.

Concentra-se novamente a solução e deixa-se num banho frio, de temperatura de cerca de -25°C, durante uma noite.

No final remove-se o éter sob vácuo, ficando os cristais do complexo pretendido.

## 2.3- Resultados Experimentais

No presente capítulo são apresentados os resultados referentes às diversas sínteses, nomeadamente relativamente aos rendimentos de algumas das reacções, condições específicas de reacção, espectros de Infravermelhos ou espectros de RMN feitos, e suas respectivas interpretações.

É de referir que os espectros apresentados foram digitalizados a partir de um *scan*, o que leva à definição da imagem apresentada nesta tese não ser da melhor qualidade.

O equipamento utilizado para fazer os espectros de infravermelhos foi um espectrofotómetro de infravermelhos por transformada *Fourier* com o modelo *MLW T52.1*, e os espectros de RMN foi utilizado um espectrómetro de *RMN Bruker ARX 400*, a operar 400,13MHz.

### 2.3.1- 1ª Etapa

As sínteses que levam à formação do complexo intermédio de molibdénio são relativamente simples de executar. A única situação que apresenta algum cuidado é o composto proveniente da segunda reacção que tem que ser logo utilizado, uma vez que, mesmo em atmosfera inerte, se degrada quando guardado por um período de semanas.

#### 2.3.1.1- Formação do $\text{MoCl}_4(\text{CH}_3\text{CN})_2$

Faz-se a reacção segundo o que foi definido em cap.2.2.1.1. No final da reacção tem que se secar muito bem o composto final, com o objectivo de se detectar no espectro de infravermelhos apenas o pico característico do acetonitrilo ligado e não existir nenhum acetonitrilo livre como solvente.

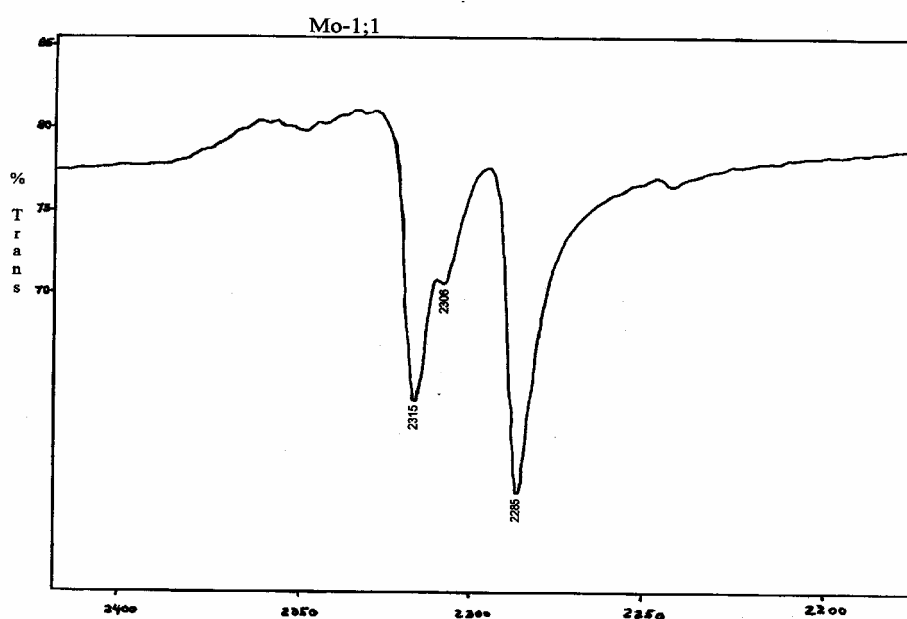


Figura 5.2- Espectro de IV do Complexo formado,  $\text{MoCl}_4(\text{CH}_3\text{CN})_2$

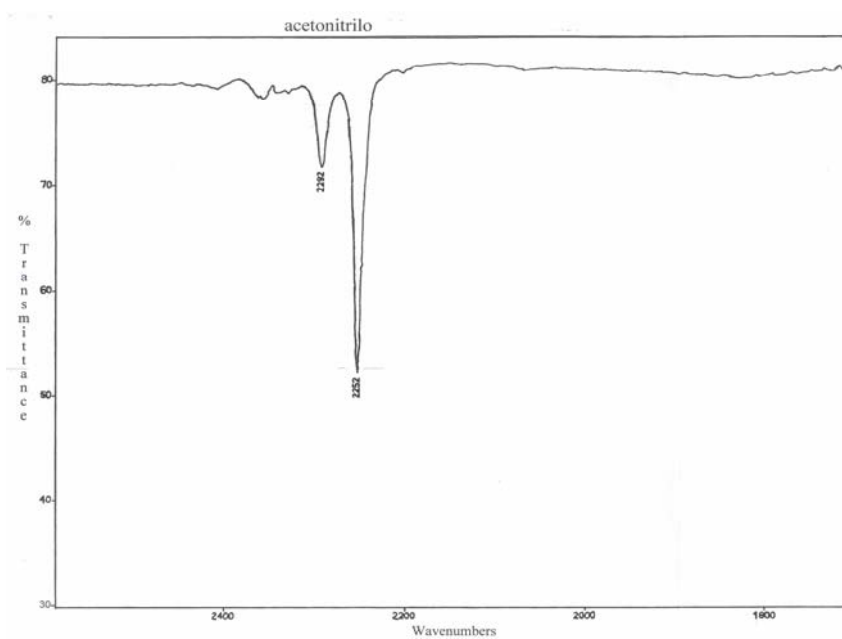
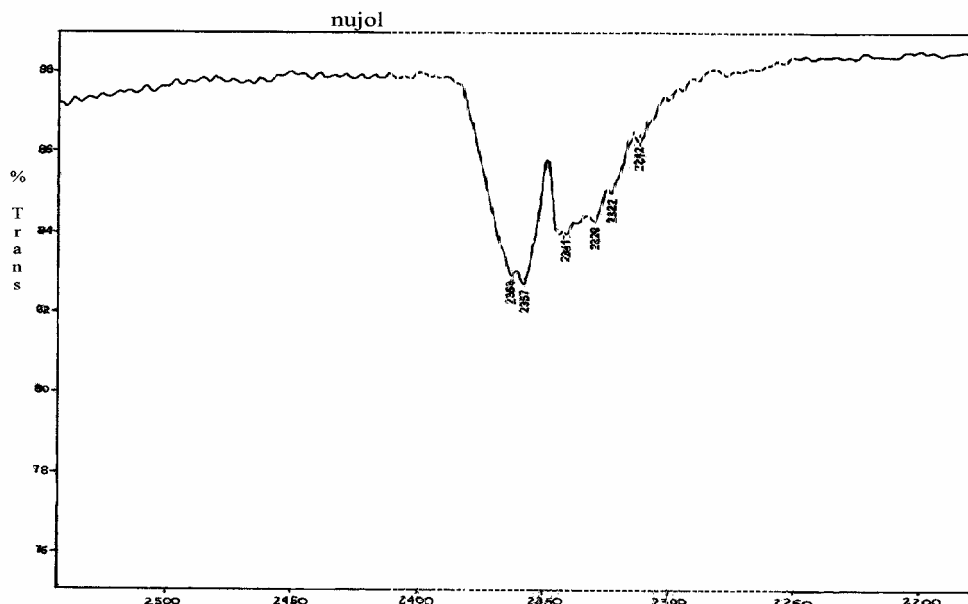


Figura 6.2- Espectro de IV do acetonitrilo

Na literatura <sup>31</sup> está definida uma banda de média intensidade a 2290 e 2310cm<sup>-1</sup> características do produto da reacção. Como não é definido as especificações do espectrofotómetro de infra-vermelhos utilizado, em princípio pode-se concluir que as condições devem ter sido com menor resolução, uma vez que no nosso caso aparece um desdobramento do pico 2310cm<sup>-1</sup>.



**Figura 7.2-** Espectro de IV do nujol

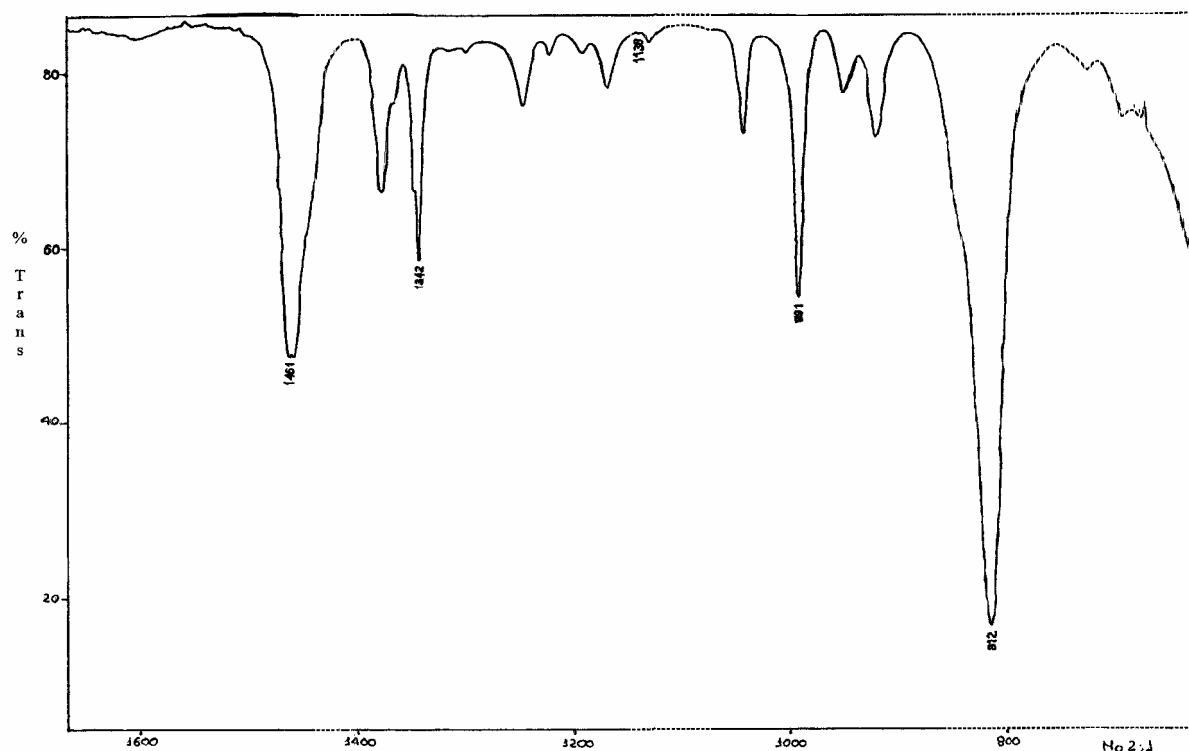
No espectro de IV do nujol verifica-se que o seu maior pico é a 2357cm<sup>-1</sup>, que no espectro do produto final não aparece, assim os outros picos menores do nujol não aparecem na zona do produto, sendo assim a sobreposição mínima.

As bandas que aparecem no espectro do complexo produzido são características do acetonitrilo ligado, ligação tripla C = N. —

### 2.3.1.2- Formação do MoCl<sub>4</sub>(thf)<sub>2</sub>

Executou-se a reacção segundo as especificações definidas em cap.2.2.1.2.

Neste caso, na literatura <sup>32</sup>, o composto final da reacção apresenta uma banda intensa característica, no espectro de IV, a cerca de 820cm<sup>-1</sup>, que é devida ao THF coordenado.



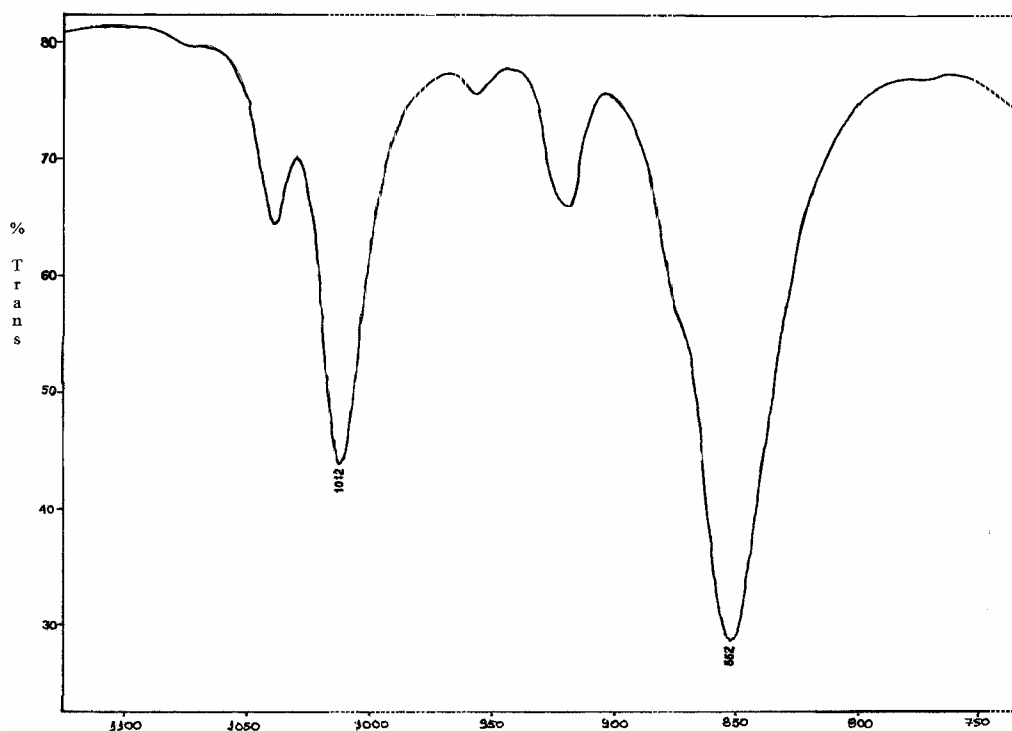
**Figura 8.2-** Espectro de IV do complexo formado,  $\text{MoCl}_4(\text{thf})_2$

No espectro de IV do produto sintetizado apresenta a banda na zona definida na literatura, a  $812\text{cm}^{-1}$ , ligeiramente deslocada, em princípio devido a diferenças na calibração dos aparelhos, que também nada está referido na literatura <sup>37</sup>.

### 2.3.1.3- Formação do $\text{MoCl}_3(\text{thf})_3$

A formação deste complexo tem como base o definido em cap.2.2.1.3.

É descrito igualmente na literatura <sup>37</sup>, que a banda de grande intensidade característica do complexo produzido, no espectro de IV, é a cerca de  $820\text{cm}^{-1}$ , que é igualmente devida ao THF coordenado, como tinha sido definido anteriormente.



**Figura 9.2-** Espectro de IV do complexo formado,  $\text{MoCl}_3(\text{thf})_3$

Constata-se um desvio significativo relativamente ao valor definido na literatura <sup>37</sup>, com um pico a  $852\text{cm}^{-1}$ , o que poderá ser justificado por o espectro ter sido feito em meio diferente, ou então devido a alguma degradação do complexo em contacto com o ar, aquando da preparação da amostra.

### 2.3.2- 2ªEtapa

Nesta parte do trabalho experimental foram feitas várias tentativas para melhorar o rendimento das reacções, uma vez que são reacções muito sensíveis às condições de reacção, como também ao estado dos reagentes.

Foram feitos espectros de RMN dos produtos das diversas sínteses de forma a ver a pureza destes.

#### 2.3.2.1- Formação do $\text{ArN}=\text{C}(\text{CD}_3)_2$

Foram realizadas diversas experiências de forma a aumentar o rendimento da reacção, como também o grau de pureza do produto final, uma vez que são condições determinantes para as sínteses subsequentes.

Verifica-se que aparecem impurezas em todos os espectros de RMN, que podem ser produtos de degradação, uma vez que com menos dias de reacção aparecem menos picos de impurezas. Estas impurezas podem ser consequência do rompimento da ligação de amina, dado que aparecem picos na zona dos aromáticos.

#### 2.3.2.1.1- 1º Ensaio

Utilizou-se 3,5-dimetilanilina destilada e acetona deuterada “nova”, com atmosfera de azoto, foi feita a reacção segundo o descrito em cap.2.1.2.2.1.

#### VALORES DA LITERATURA <sup>33</sup>:

Tendo em conta os valores da literatura <sup>33</sup> utilizando-se 12,06g de 3,5-dimetilanilina obtém-se 16,65g de produto se a reacção tiver uma eficiência de 100%.

#### VALORES EXPERIMENTAIS

- Quantidade de produto obtido = 11g
- Após recuperação com n-pentano = 1,62g

Assim tem-se como rendimento de 75,8% considerando que o produto recuperado não apresenta impurezas.

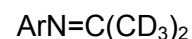
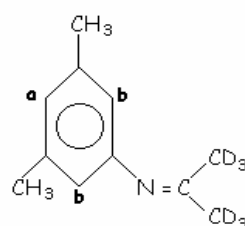
#### RMN (<sup>1</sup>H)

#### VALORES APRESENTADOS NA LITERATURA <sup>33</sup>

6,60 (s, 1, para ArH) **a**

6,44 (s, 2, ortho ArH) **b**

2,15 (s, 6, ArCH<sub>3</sub>)



## VALORES EXPERIMENTAIS

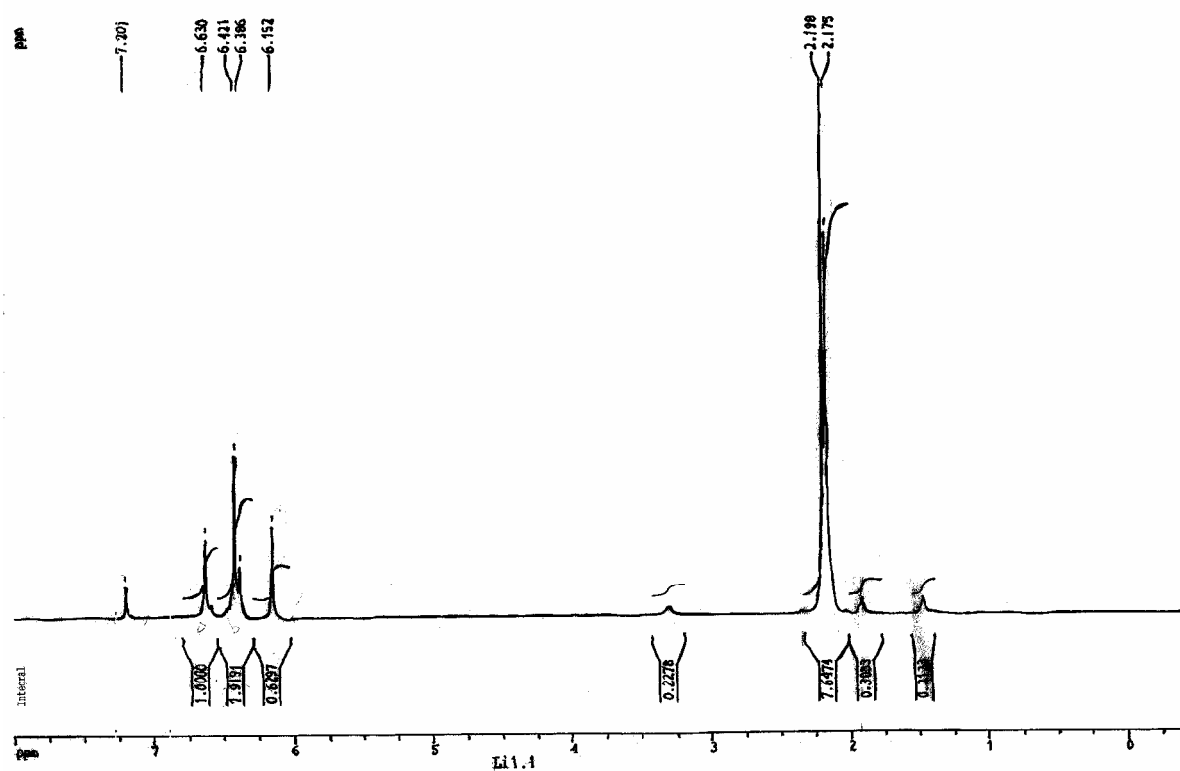
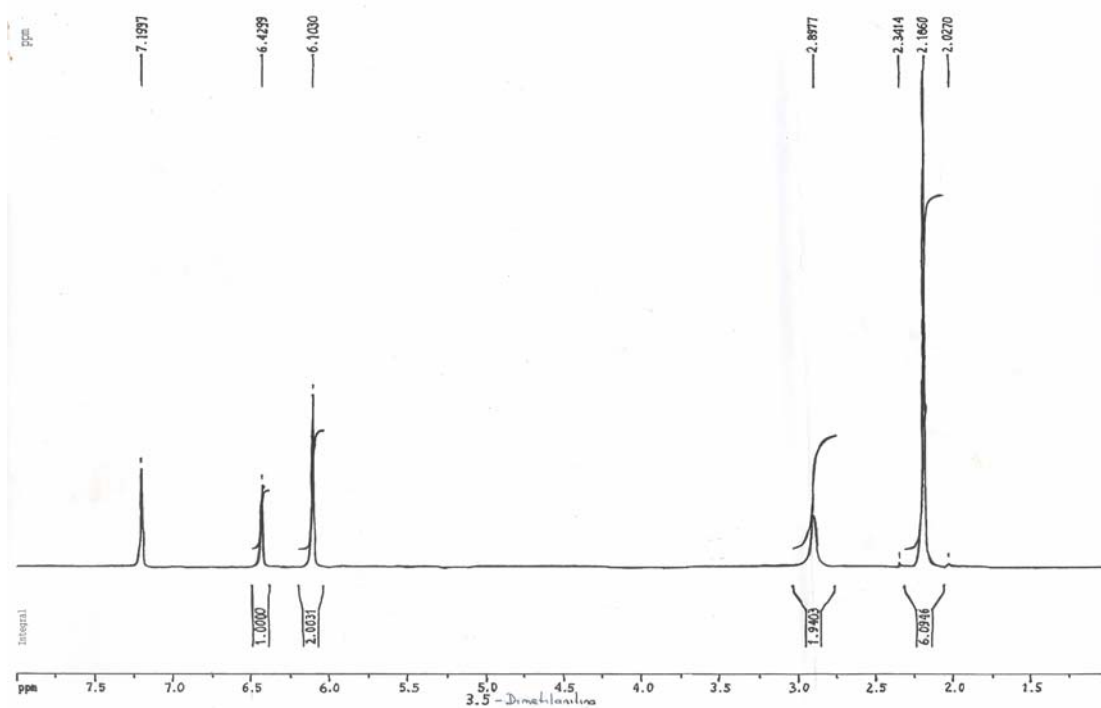
Figura 11.2- Espectro de RMN do Complexo formado  $\text{ArN}=\text{C}(\text{CD}_3)_2$  – 1º Ensaio

Figura 12.2- Espectro de RMN da 3,5-dimetilanilina



Foi feito o espectro de RMN da 3,5-dimetilanilina para verificar o seu grau de pureza, assim como para permitir o cálculo da quantidade de 3,5-dimetilanilina que tinha ficado por reagir a partir do espectro de RMN do complexo formado.

Neste aparece a 6,152ppm o pico característico da 3,5-dimetilanilina que não reagiu, o que em termos de prosseguimento das reacções não é favorável.

Pode calcular-se que pico a 2,15ppm devia ter de área 6 no caso do complexo puro. Sendo esta 7,6474, o que indica uma maior existência de CH<sub>3</sub>, conclui-se que 23,9% de 3,5-dimetilanilina (reagente) que não reagiu. Por outro lado, pode também concluir-se que o produto final está praticamente todo deuterado.

#### **2.3.2.1.2- 2º Ensaio**

Utilizou-se 3,5-dimetilanilina já destilada anteriormente e acetona deuterada recuperada, sendo a atmosfera de árgon, tendo-se como base para a reacção o descrito em cap.2.2.2.1.

#### **VALORES DA LITERATURA <sup>33</sup>:**

Tendo em conta os valores da literatura <sup>33</sup> utilizando-se 19,296g de 3,5-dimetilanilina obtém-se 26,64g de produto se a reacção tiver uma eficiência de 100%.

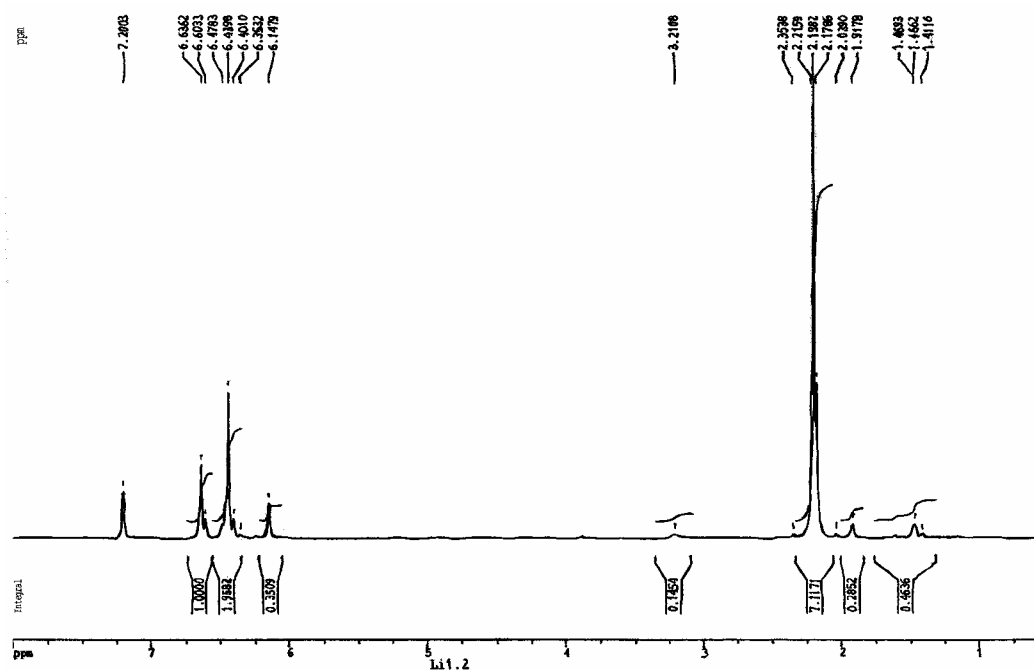
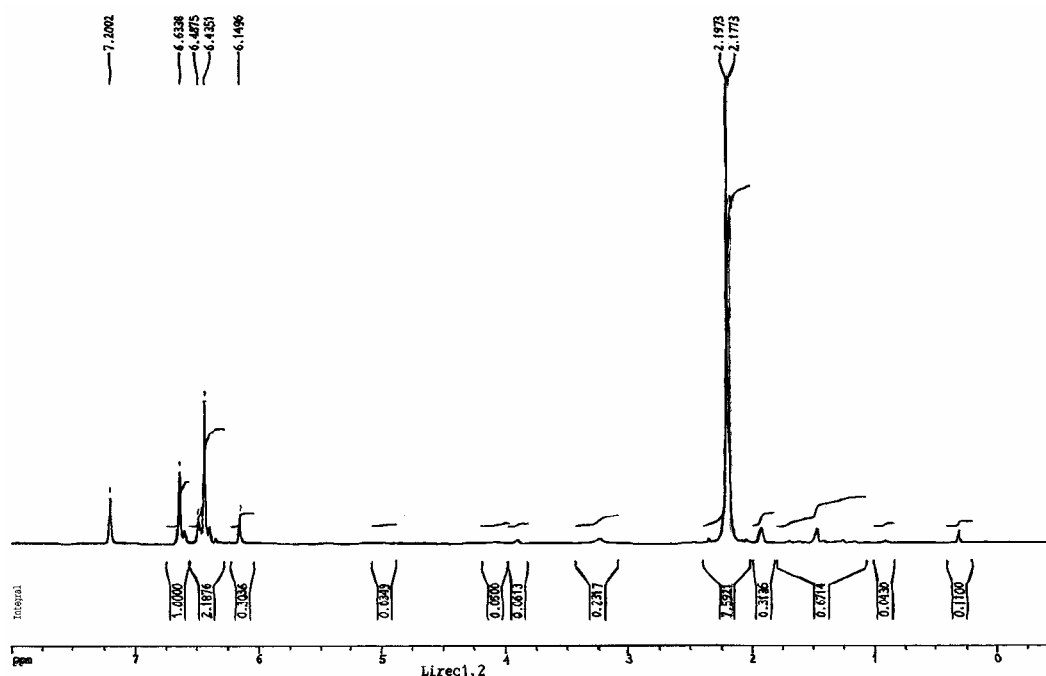
#### **VALORES EXPERIMENTAIS**

- Quantidade de produto obtido = 16,57g
- Após recuperação com n-pentano = 2,61g

#### **RMN (<sup>1</sup>H)**

Consideram-se os valores apresentados anteriormente (ver cap.2.3.2.1.1).

## VALORES EXPERIMENTAIS

Figura 13.2- Espectro de RMN do Complexo formado,  $\text{ArN}=\text{C}(\text{CD}_3)_2$  – 2ºEnsaioFigura 14.2- Espectro de RMN do Complexo recuperado do  $\text{ArN}=\text{C}(\text{CD}_3)_2$  – 2ºEnsaio

Foram efectuados espectros separados do complexo produzido inicialmente e o recuperado pelo n-pentano, uma vez que este último não apresentava muito boas condições em termos de coloração.

Verifica-se que o espectro de RMN do complexo recuperado, relativamente ao produzido inicialmente, apresenta mais impurezas, bem como a presença de menor quantidade de complexo com deutério.

Assim para o rendimento da reacção não se considera o complexo recuperado, tem-se um rendimento de 62,2%.

### 2.3.2.1.3- 3º Ensaio

Utilizou-se 3,5-dimetilanilina destilada e acetona deuterada “nova”, sendo a atmosfera de argon, e fez-se a reacção segundo o descrito em cap.2.2.2.1.

### VALORES DA LITERATURA <sup>33</sup>:

Tendo em conta os valores da literatura <sup>33</sup> utilizando-se 24,3g de 3,5-dimetilanilina obtém-se 33,75g de produto se a reacção tiver uma eficiência de 100%.

### VALORES EXPERIMENTAIS

- Quantidade de produto obtido = 28,77g
- Após recuperação com n-pentano = 4,8g

### RMN (<sup>1</sup>H)

Consideram-se os valores apresentados anteriormente (ver cap.2.3.2.1.1).

## VALORES EXPERIMENTAIS

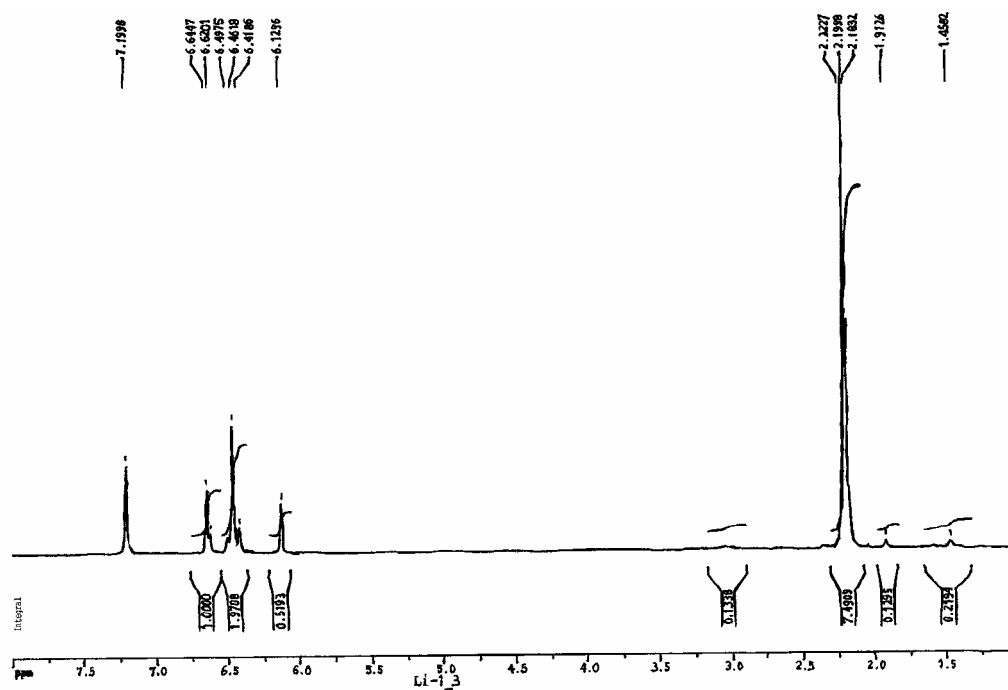


Figura 15.2- Espectro de RMN do Complexo formado,  $\text{ArNC}(\text{CD}_3)_2$  – 3ºEnsaio

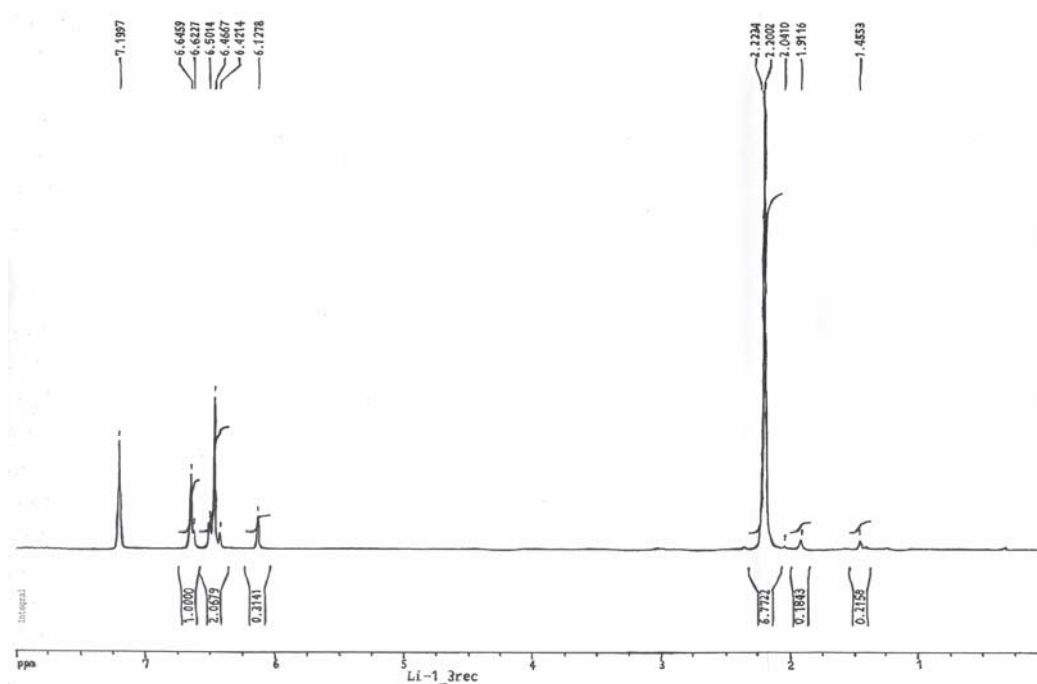


Figura 16.2- Espectro de RMN do Complexo recuperado do  $\text{ArN}=\text{C}(\text{CD}_3)_2$  – 3ºEnsaio

Os espectros de RMN do produto inicial e do recuperado com n-pentano foram feitos em separado, para verificar as condições do composto recuperado com n-pentano, antes de adicionar ao produto inicial.

A partir do espectro de RMN verifica-se que o produto recuperado com n-pentano se apresenta em boas condições.

Assim, adicionando a quantidade de produto recuperado ao produto inicialmente produzido, obtém-se um rendimento da reacção de 99,4%.

### 2.3.2.1.4- 4º Ensaio

Utilizou-se 3,5-dimetilanilina destilada e acetona deuterada de um frasco recentemente aberto (não recuperada), em atmosfera de argón, sendo o procedimento da reacção descrito em cap.2.1.2.2.1.

### VALORES DA LITERATURA <sup>33</sup>:

Tendo em conta os valores da literatura <sup>33</sup> utilizando-se 24,12g de 3,5-dimetilanilina obtém-se 33,3g de produto se a reacção tiver uma eficiência de 100%.

### VALORES EXPERIMENTAIS

- Quantidade de produto obtido = 27,74g
- Após recuperação com n-pentano = 4,57g

### RMN (<sup>1</sup>H)

Consideram-se os valores apresentados anteriormente (ver cap.2.3.2.1.1).

## VALORES EXPERIMENTAIS

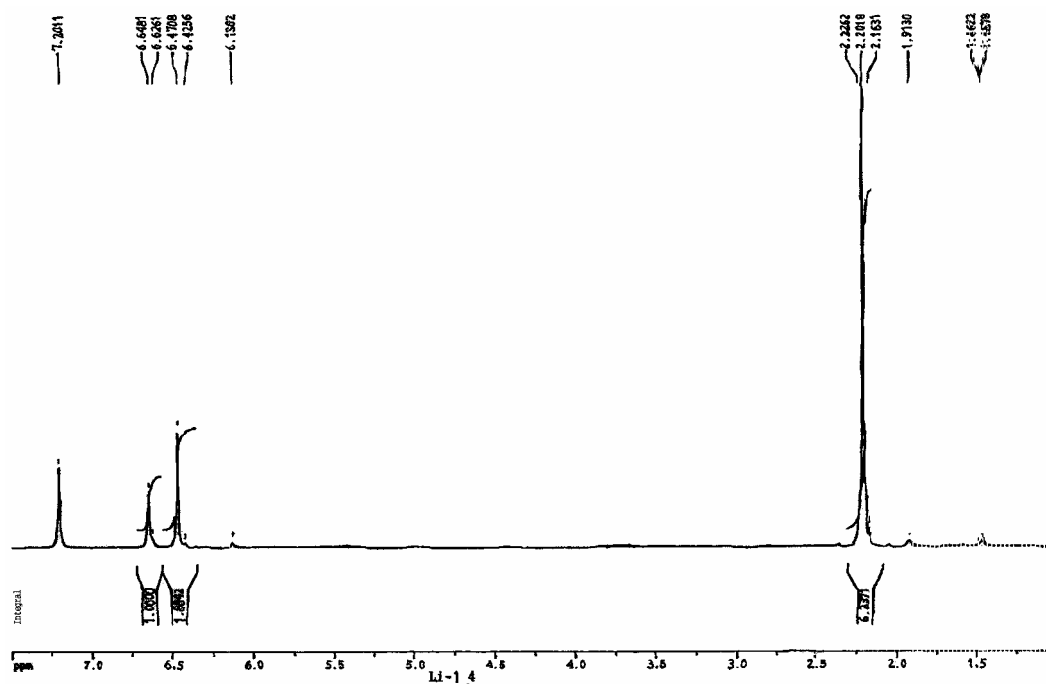


Figura 17.2- Espectro de RMN do Complexo formado,  $\text{ArN}=\text{C}(\text{CD}_3)_2$  – 4ºEnsaio

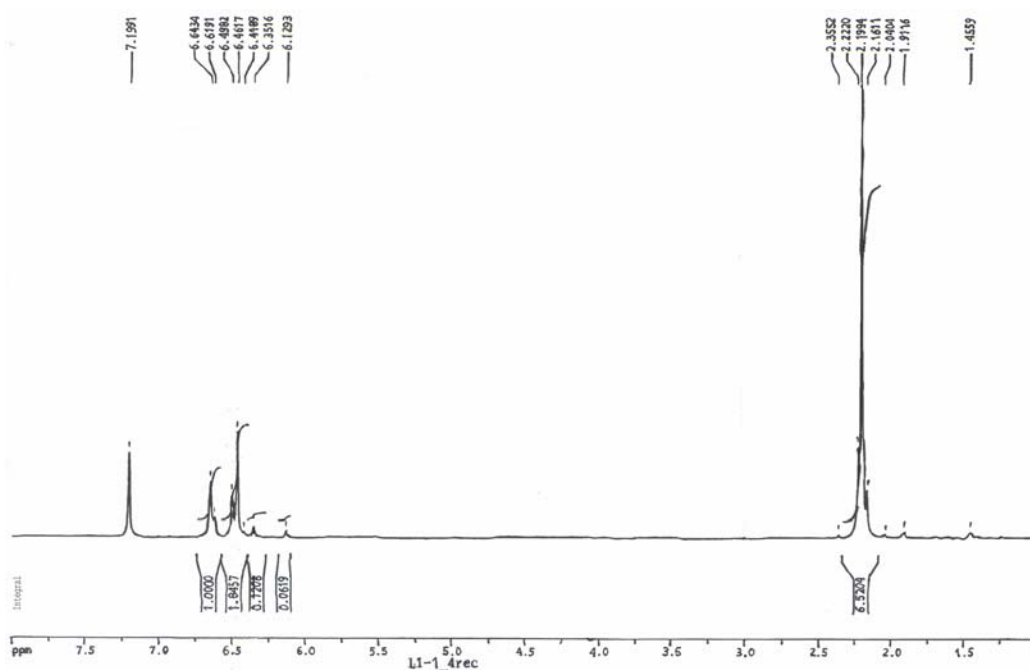


Figura 18.2- Espectro de RMN do Complexo recuperado do  $\text{ArN}=\text{C}(\text{CD}_3)_2$  – 4ºEnsaio

Os espectros de RMN do inicialmente formado e do recuperado com n-pentano foram feitos em separado, para verificar novamente as condições do composto recuperado com n-pentano, antes de adicionar ao produto inicial.

No espectro de RMN do produto inicialmente formado, verifica-se que o pico 2,15ppm tem uma área de 6,3371, quando o cálculo para o composto puro daria 5,6526. Conclui-se poder este facto ser devido à acetona deuterada que se utilizou para a reacção estar com alguma percentagem mais significativa não deuterada.

Verifica-se igualmente que no espectro de RMN do produto inicialmente formado, o reagente 3,5-dimetilanilina reagiu praticamente todo.

No espectro de RMN do composto recuperado com n-pentano já aparecem mais impurezas.

Assim para o rendimento da reacção, não se considerando o complexo recuperado, é de 83,3%.

### *2.3.2.1.5- Melhorias no produto final*

Com o objectivo de melhorar a qualidade do produto final da reacção foram feitas duas tentativas com duas técnicas diferentes:

- 1ªTentativa: uma destilação do produto final para separar o produto final do reagente 3,5-dimetilanilina;
- 2ªTentativa: reagir novamente o produto final com mais acetona deuterada.

#### *2.1.3.2.1.5.1- 1ªTentativa*

A partir dos espectros de RMN dos vários ensaios anteriores verifica-se que existe sempre muito CH<sub>3</sub>, mesmo quando se utiliza acetona deuterada de um frasco recentemente aberto, assim pode concluir-se que é devido à 3,5-dimetilanilina que não reagiu.

Assim, sendo os pontos de ebulição da 3,5-dimetilanilina e do produto final diferentes, 50°C e 70°C respectivamente, em vácuo, fez-se uma tentativa de separar por destilação.

Utilizou-se o complexo formado no 2ºEnsaio (ver cap.2.1.3.2.1.1) uma vez que tinha sido produzido a partir de acetona deuterada recuperada.

Foram feitas três recolhas de destilado: A entre 47°C e 52°C; B entre 53°C e 70°C e C entre 71°C e 76°C.

## RESULTADOS DOS ESPECTROS DE RMN

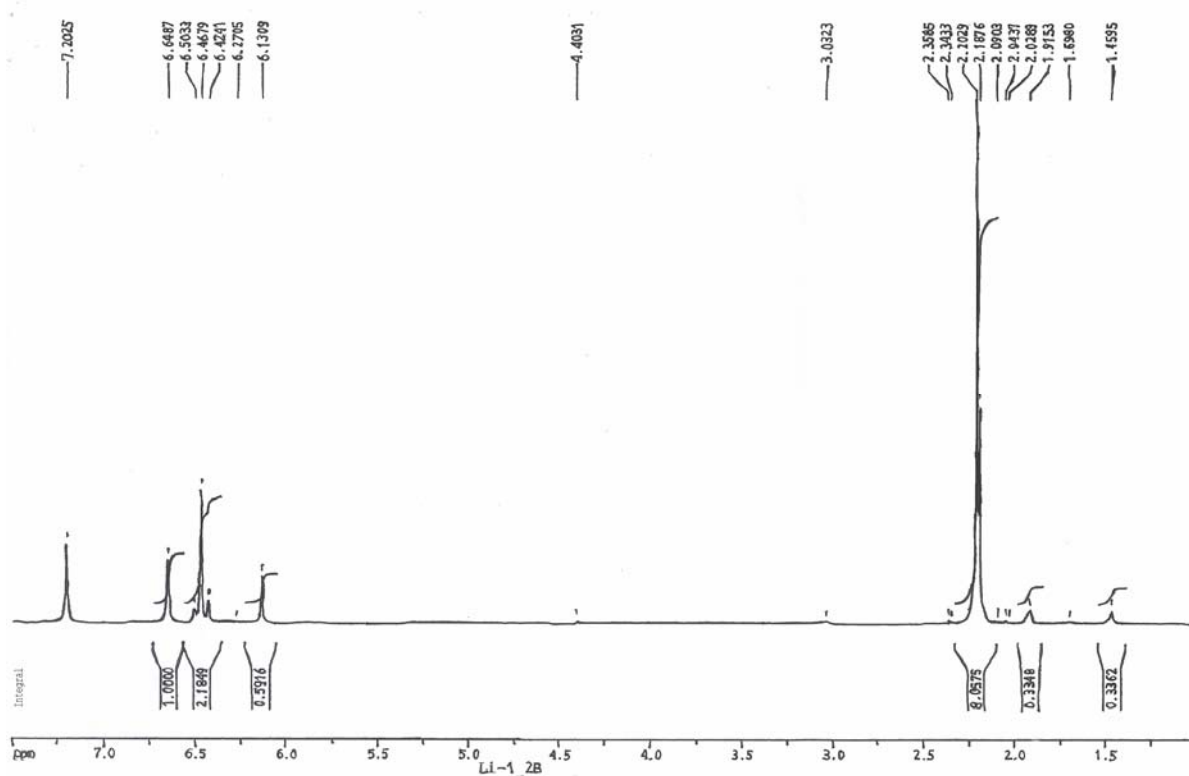


Figura 19.2- Espectro de RMN da fracção A do destilado

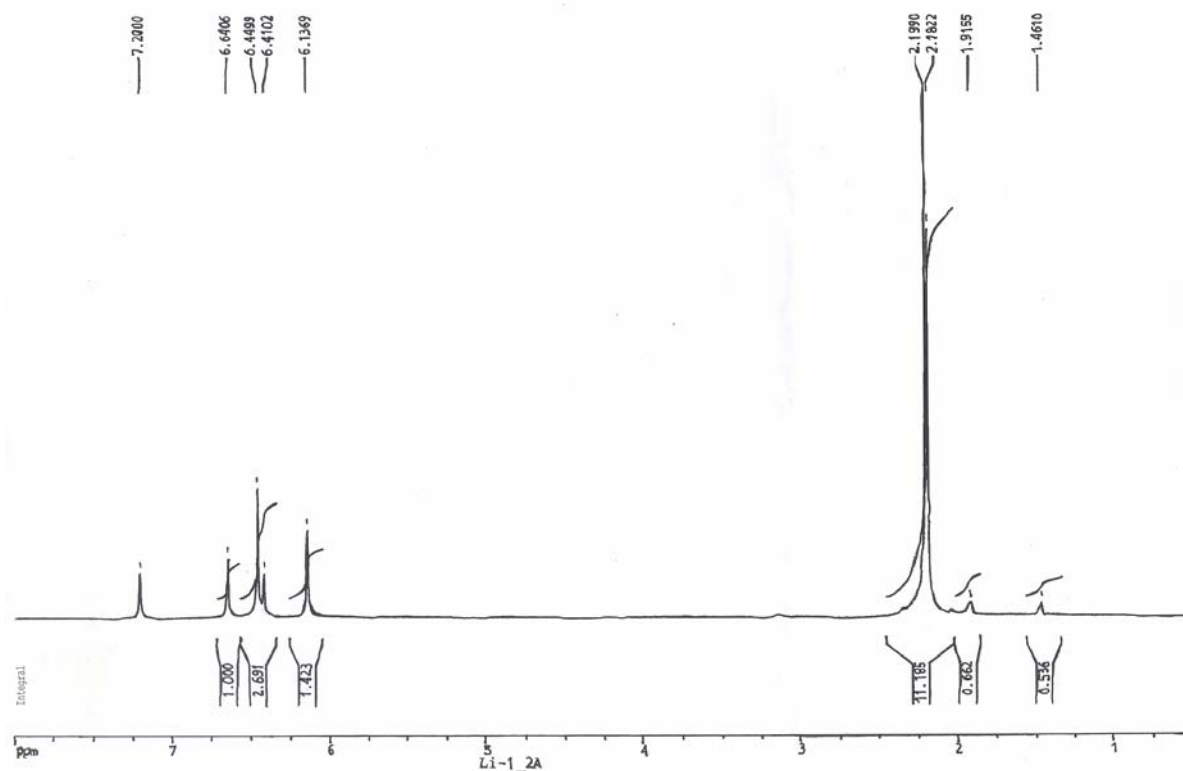
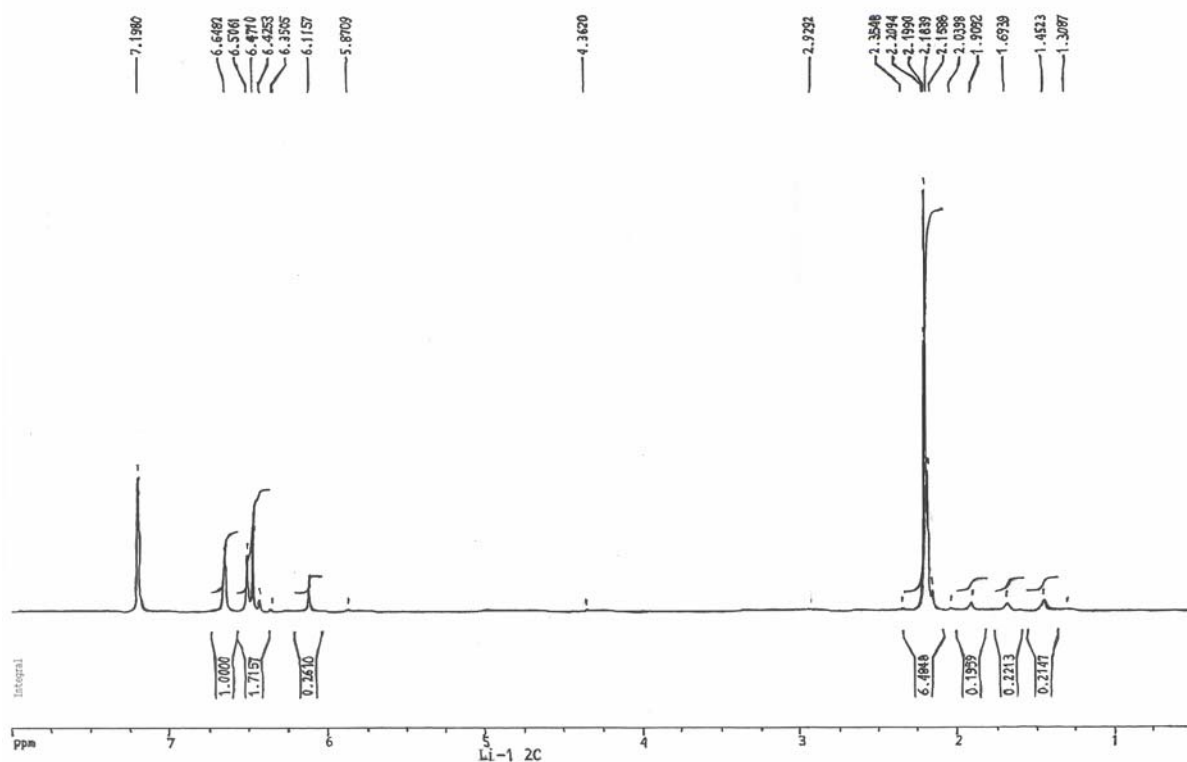


Figura 20.2- Espectro de RMN da fracção B do Destilado





**Figura 21.2-** Espectro de RMN da fracção C do Destilado

A partir dos espectros de RMN calcula-se as quantidades de reagente em cada fracção:

- fracção A tinha 41,57% de reagente;
- fracção B tinha 22,8% de reagente;
- fracção C tinha 11,5% de reagente.

Ainda tentou-se efectuar uma microdestilação da fracção A, e a partir dos espectros de RMN das várias sub-fracções destiladas, verificou-se que não se conseguiu separar completamente o reagente do produto final.

#### 2.3.2.1.5.2- 2ªTentativa

Para a quantidade de 4,8g do complexo recuperado do 3º Ensaio (ver cap.2.1.3.2.1.3) calculou-se a quantidade de 3,5-dimetilanilina que tinha ficado por reagir, que eram aproximadamente 13,57%, assim era necessário uma quantidade aproximada de 1,2g de peneiros moleculares e 2ml de acetona deuterada, utilizou-se um excesso de cada um, respectivamente de 5g e 10ml.

## VALORES EXPERIMENTAIS

- Quantidade de produto obtido = 23,48g (com 4,8g anteriores)
- Após recuperação com n-pentano = 4,12g

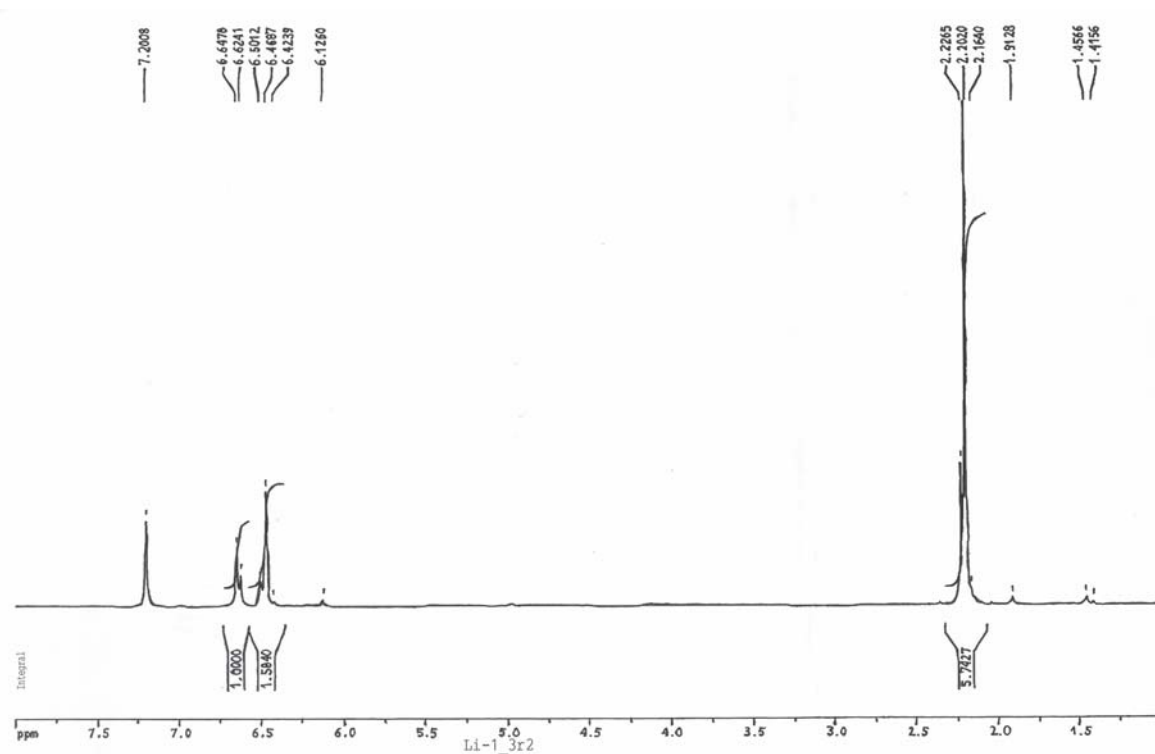
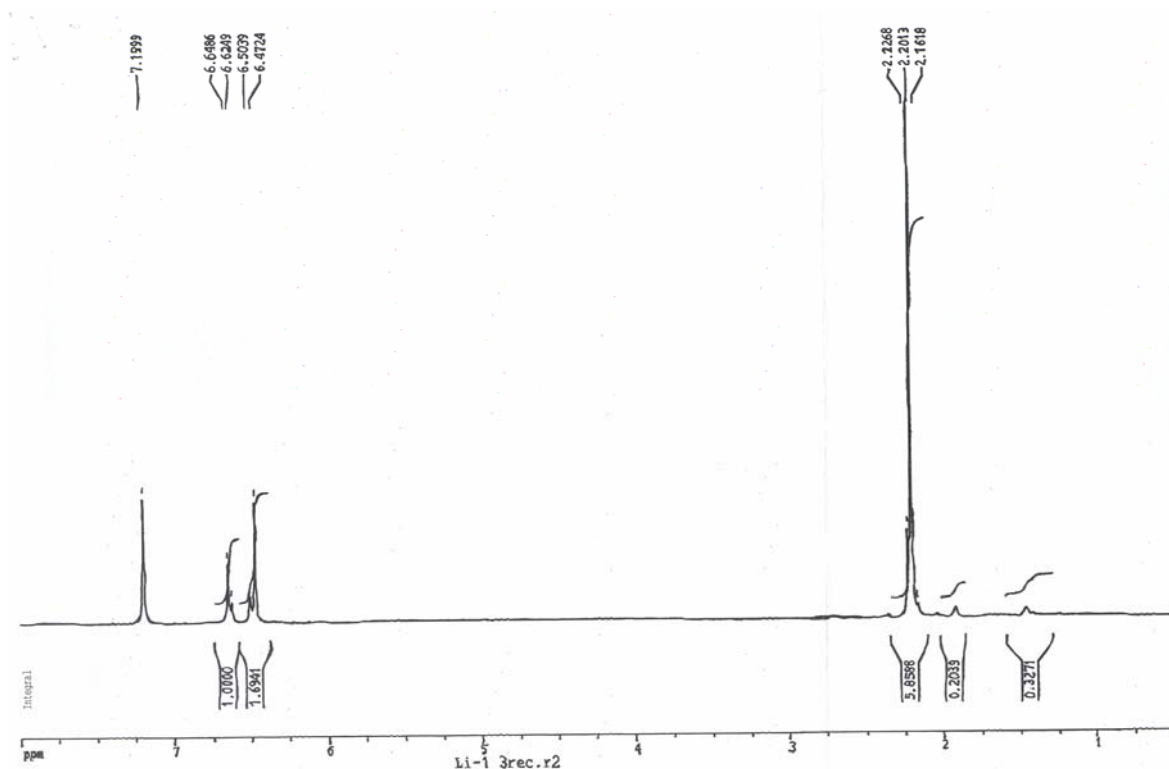
RMN ( $^1\text{H}$ )

Figura 22.2 - Espectro de RMN do complexo formado na 2ª Reacção,  $\text{ArN}=\text{C}(\text{CD}_3)_2$



**Figura 23.2-** Espectro de RMN do complexo recuperado na 2ª Reacção

Verifica-se a partir do espectro RMN do produto final que praticamente toda a 3,5-dimetilanilina que ainda existia reagiu.

No espectro de RMN do produto recuperado em n-pentano verifica-se igualmente que a 3,5-dimetilanilina reagiu praticamente por completo.

A grande conclusão que se tira destas tentativas para melhorar o produto final da reacção é que se continuar a reagir com mais acetona deuterada verifica-se que a reacção continua a dar-se, havendo assim uma maior eficiência.

### 2.3.2.2- Formação do H(NR<sub>Ar</sub>)

Fez-se a reacção segundo o descrito em cap.2.2.2.2.

**VALORES DA LITERATURA <sup>33</sup>:**

Na literatura <sup>33</sup> obtêm 13,44g de produto com um rendimento de 51%, logo para 100% de rendimento deve obter-se 26,353g.

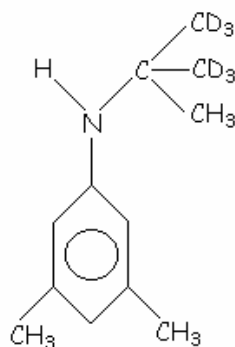
**VALORES EXPERIMENTAIS**

- Quantidade de produto obtido = 15,81g

Assim tem-se um rendimento de 59,99%.

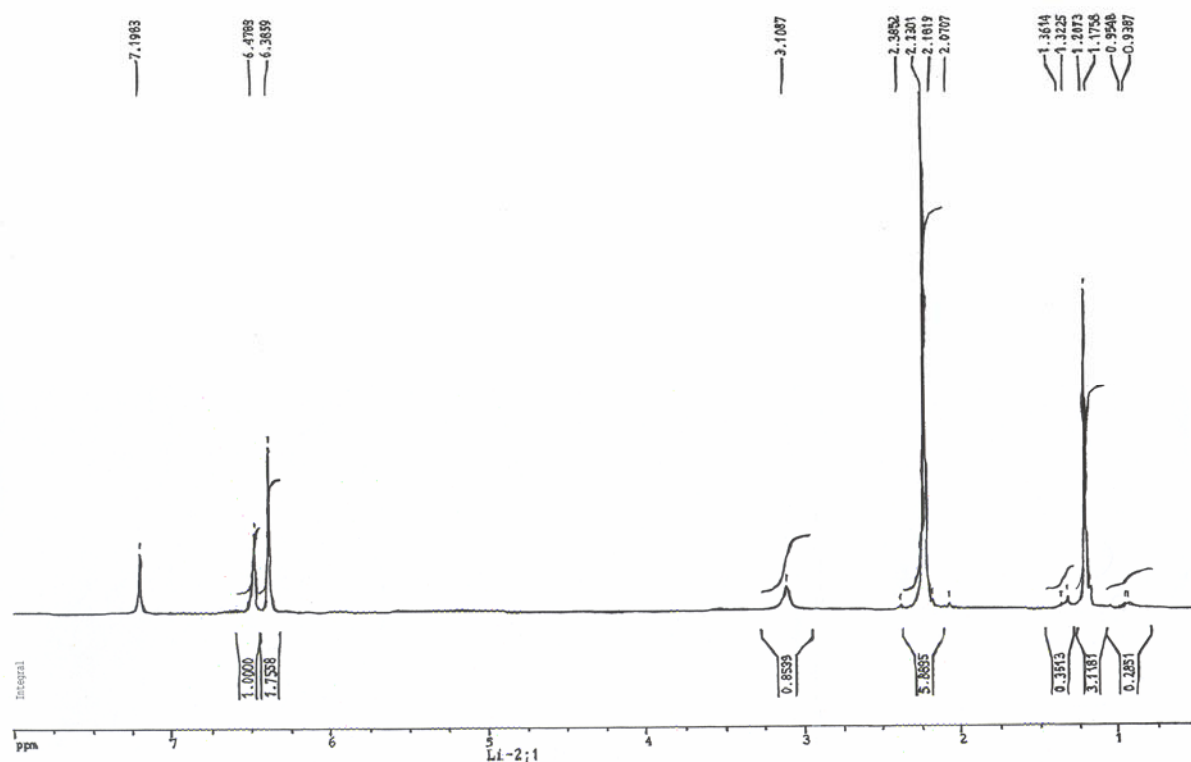
**RMN (<sup>1</sup>H)****VALORES APRESENTADOS NA LITERATURA <sup>30</sup>**

6,43 (s, 1, paraH)  
 6,33 (s, 2, orthoArH)  
 3,06 (s, 1, NH)  
 2,18 (s, 6, ArCH<sub>3</sub>)  
 1,16 (s, 3, C(CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>))



**Figura 24.2-** O complexo H(NRAr)

## VALORES EXPERIMENTAIS



**Figura 25.2-** Espectro de RMN do Complexo formado, H(NRAr)

A partir do espectro de RMN do complexo verifica-se que realmente a reacção não é completa (confirmando-se o que tinha sido definido pelo rendimento da reacção), como também que existem algumas impurezas.

### 2.3.2.3- Formação do Li(NRAr)(OEt<sub>2</sub>)

A reacção foi feita como tinha sido definido em cap.2.2.3.

### VALORES DA LITERATURA <sup>33</sup>:

Na literatura <sup>33</sup> a partir de 4g de H(NRAr) obtêm 5,2g de Li(NRAr)(OEt<sub>2</sub>) com 90% de rendimento, assim se o rendimento for de 100% obtêm-se 5,78g.

**VALORES EXPERIMENTAIS**

Iniciou-se a reacção com 6g de H(NR<sub>Ar</sub>) considerando um rendimento de reacção de 100% obtinha-se 8,67g de Li(NR<sub>Ar</sub>)(OEt<sub>2</sub>).

- Quantidade de produto obtido = 3,1g

Assim tem-se como rendimento da reacção 35,8%.

**RMN (<sup>1</sup>H)****VALORES APRESENTADOS NA LITERATURA <sup>32</sup>**

6,54 (s,2,orthoArH)

6,13 (s,1,paraArH)

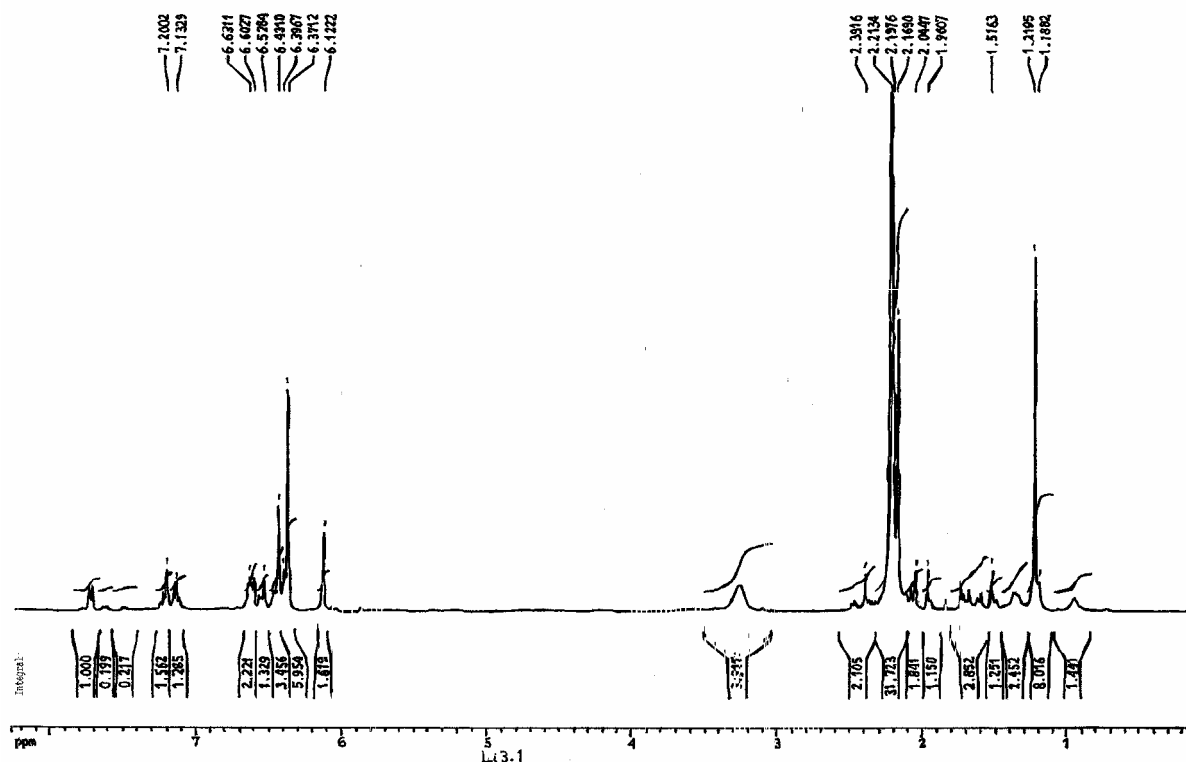
3,17 (q,4,OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)

2,30 (s,6,ArCH<sub>3</sub>)

1,60 (s,3,C(CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>))

0,95 (t,6,OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)

## VALORES EXPERIMENTAIS



**Figura 26.2-** Espectro de RMN do Complexo formado,  $\text{Li}(\text{NRAr})(\text{OEt}_2)$

Verifica-se que os picos característicos do produto da reacção aparecem, contudo existem muitas impurezas.

### 2.3.3- 3ª Etapa

Com os produtos das últimas sínteses de cada etapa anterior fizeram-se duas tentativas para chegar ao complexo final de molibdénio,  $\text{Mo}(\text{NRAr})_3$  (ver cap.2).

#### 2.3.3.1- Formação do $\text{Mo}(\text{NRAr})_3$

Na primeira tentativa utilizou-se um complexo de molibdénio  $\text{MoCl}_3(\text{thf})_3$  que tinha sido produzido à relativamente pouco tempo (2 dias), contudo ao longo do tempo foi-se verificando, que mesmo sob atmosfera inerte, o composto começou a apresentar uma camada à superfície que se encontrava degradada, com uma coloração diferente. Assim na reacção final não se conseguiu obter uma quantidade satisfatória do complexo final.

Na segunda tentativa conseguiu-se chegar ao produto final, contudo com muitas impurezas. O grande problema desta síntese final é a última filtração (ver cap.2.2.3.1) que não é muito eficaz, foi verificado visivelmente que são arrastadas muitas impurezas.

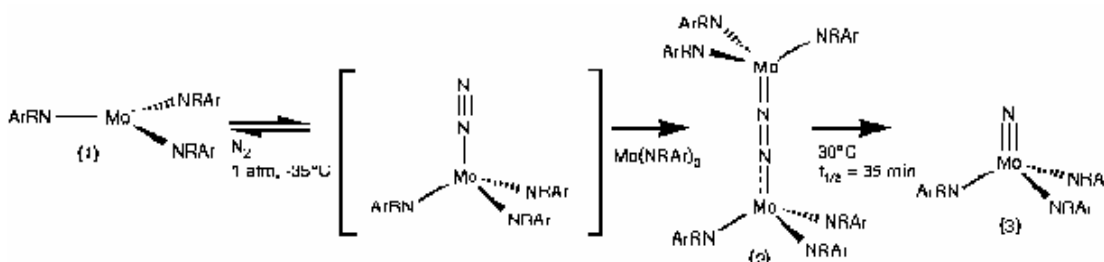
O processo utilizado pela equipa de Cummins deve ser diferente do que se utilizou, contudo não está descrito na bibliografia, nem foi disponibilizada a informação quando foi solicitada.

No entanto, C. Cummins disponibilizou-se a enviar o complexo de molibdénio,  $\text{Mo}(\text{NRAr})_3$ , já sintetizado e em quantidade suficiente para prosseguir-se com a parte experimental seguinte da tese de doutoramento.



### 3. Reacção em Xénon

Tal como descrito anteriormente na Introdução (ver cap.1.3.3) o objectivo principal deste trabalho é realizar a reacção de fixação de azoto proposta por Cummins e colaboradores<sup>1</sup> à temperatura ambiente, utilizando o xénon supercrítico como solvente.



**Figura 1.3-** Sequência proposta das reacções de conversão de  $\text{Mo}(\text{NRAr})_3$  (1) em  $\text{N}=\text{Mo}(\text{NRAr})_3$  (3) na presença de  $\text{N}_2$  através de um complexo intermédio 2;  $t_{1/2}$  é o tempo de meia-vida da conversão de 2 em 3.

#### 3.1- Descrição da instalação

A instalação que foi utilizada nesta fase experimental, foi construída de raiz, com o objectivo exclusivo de se adequar às necessidades deste trabalho.

A instalação tem diversas características base de construção:

- Célula em aço inox com 2 janelas de safira e com dimensões adequadas para ser colocada num compartimento de um espectrofotómetro;
- Suporte para a célula que facilita a remoção da mesma, e fecha a zona de medidas do espectrofotómetro;
- Zonas separadas de alimentação dos gases, azoto e xénon, tendo ambas um cilindro de compressão e manómetro;
- Zona de saída com manómetro digital, válvula de descompressão e zona de recepção de amostras;
- Linha de vácuo ligada às 3 zonas, as duas entradas de gases e saída;

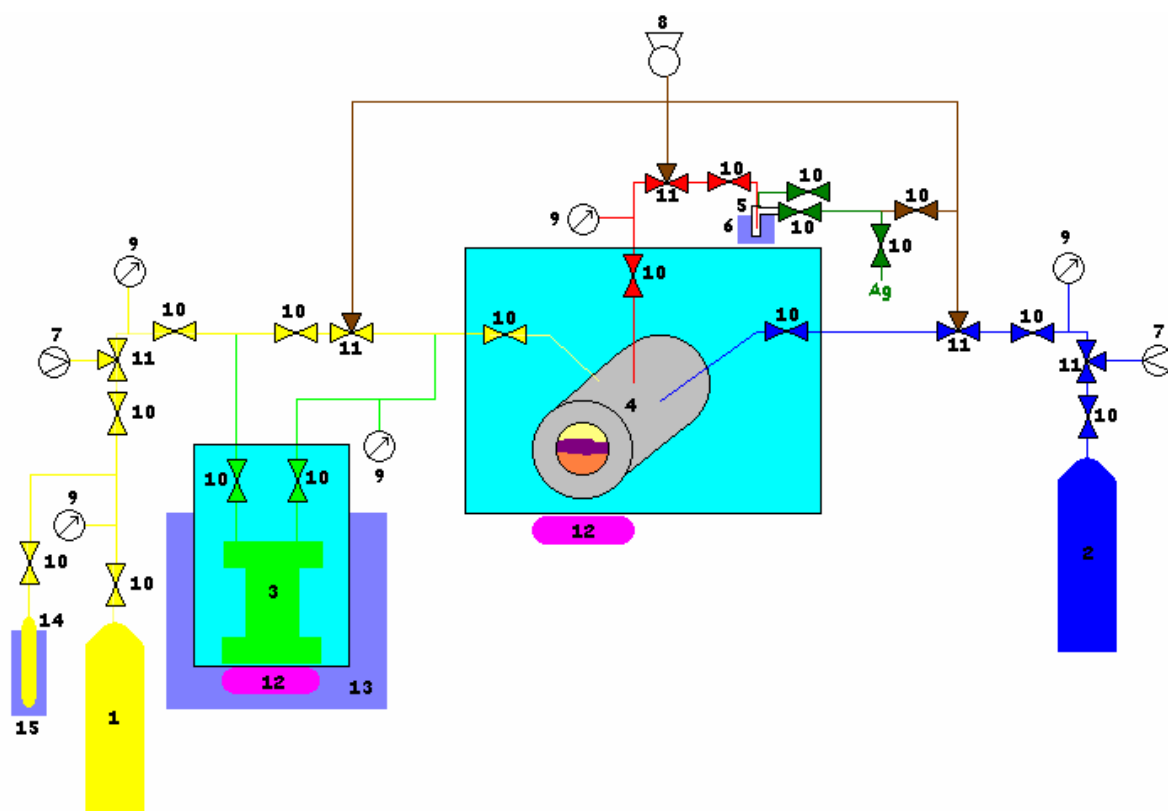
Com o evoluir da fase experimental, foram feitas várias alterações, tendo assim a instalação tido diversas fases:

**1ª Fase-** O complexo de molibdénio era colocado directamente na célula de medida, ou seja, a célula ia à caixa de luvas e colocava-se com ajuda de uma espátula o complexo dentro da célula, fechando a célula ainda dentro da caixa de luvas com uma chave especialmente fabricada para o efeito, e todas as válvulas de ligação à célula. Quando a célula era novamente colocada na instalação fazia-se 3 ciclos vácuo-gás em todas as ligações que tinham estado em contacto com o ar;

**2ª Fase-** Instalou-se uma zona de dissolução, antes da célula, para não existirem partículas do complexo, em suspensão aquando das medidas ópticas, uma vez que se verificou que devido à elevada densidade do xénon supercrítico, havia a possibilidade de que parte do complexo não se dissolvesse mas ficasse em suspensão. Esta zona é constituída por um reactor em aço inox, com um volume cerca de 5 vezes maior que o da célula. Neste caso é o reactor de dissolução que vai à caixa de luvas receber o complexo, tendo-se igualmente todas as precauções referidas anteriormente para não existir contacto com o ar. Nesta zona de dissolução foram igualmente instaladas válvulas de seccionamento e um manómetro digital, bem como um suporte para o reactor. Toda a zona era colocada dentro de um banho termostaticado a uma temperatura de 30°C. Foi alterada a entrada do azoto, da zona superior para a zona inferior da célula, para facilitar a mistura dos dois gases (azoto e xénon);

**3ª Fase-** Foi melhorada a zona de recolha de amostras, instalando-se uma linha de vácuo-gás (argón) com vista a impedir o contacto das amostras com o ar.

A descrição a seguir feita corresponde à instalação na sua forma final (3ª Fase).

**Legenda:**

<span style="display: inline-block; width: 20px; height: 10px; background-color: yellow; border: 1px solid black;"></span> - Zona de Xénon	1- Garrafa de Xénon	9- Manómetro
<span style="display: inline-block; width: 20px; height: 10px; background-color: blue; border: 1px solid black;"></span> - Zona de Azoto	2- Garrafa de Azoto	10- Válvula Simples
<span style="display: inline-block; width: 20px; height: 10px; background-color: red; border: 1px solid black;"></span> - Zona de Saída	3- Reactor de Dissolução	11- Válvula Tripla
<span style="display: inline-block; width: 20px; height: 10px; background-color: green; border: 1px solid black;"></span> - Zona de Dissolução	4- Célula	12- Placa de Agitação
<span style="display: inline-block; width: 20px; height: 10px; background-color: brown; border: 1px solid black;"></span> - Zona de Vácuo	5- Schlenk de recolha de amostras	13- Banho Termostatzado
<span style="display: inline-block; width: 20px; height: 10px; background-color: cyan; border: 1px solid black;"></span> - Zona Móvel	6- Banho de Gelo	14- Cilindro para aumentar a pressão do Xénon
<span style="display: inline-block; width: 20px; height: 10px; background-color: darkgreen; border: 1px solid black;"></span> - Zona de Argon	7- Compressor	15- Banho de Azoto Líquido
	8- Bombas de Vácuo	

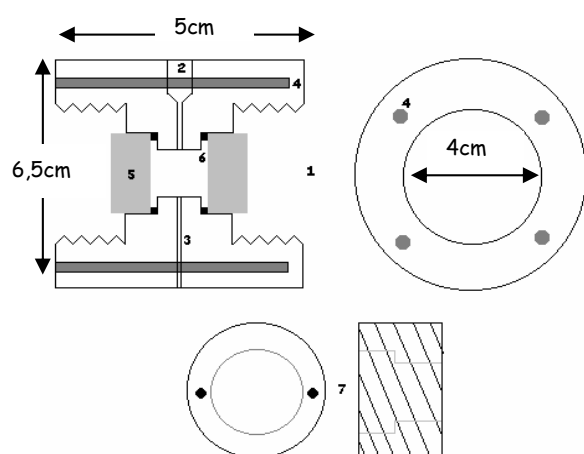
**Figura 2.3-** Esquema da instalação utilizada

Apresenta-se na Figura 3.3 uma vista geral da instalação.



**Figura 3.3-** Fotografia da instalação

A célula foi fabricada, para o efeito desta investigação, em aço inoxidável 316S, apresentando uma geometria cilíndrica (ver Fig. 4.3).



**Figura 4.3-** Esquema da célula

**Legenda:**

- 1- Corpo central da célula
- 2- Ligação de saída
- 3- Uma das ligações de entrada
- 4- Para colocar as resistências e o sensor para controlar a temperatura
- 5- Janelas de Safira
- 6- O-rings
- 7- Peça para fechar a célula

As dimensões gerais do corpo da célula são de 6,5cm de diâmetro e 5cm de comprimento, foram obtidas tendo em conta a abertura do espectrofotómetro, onde tinha que a célula entrar, bem como o comprimento entre o fundo da abertura e o feixe de luz, de forma a que o feixe atravessasse a célula pelas janelas de safira, exactamente centrado na zona de ensaio, que apresenta de diâmetro e comprimento 1cm, e está no centro do corpo da célula.

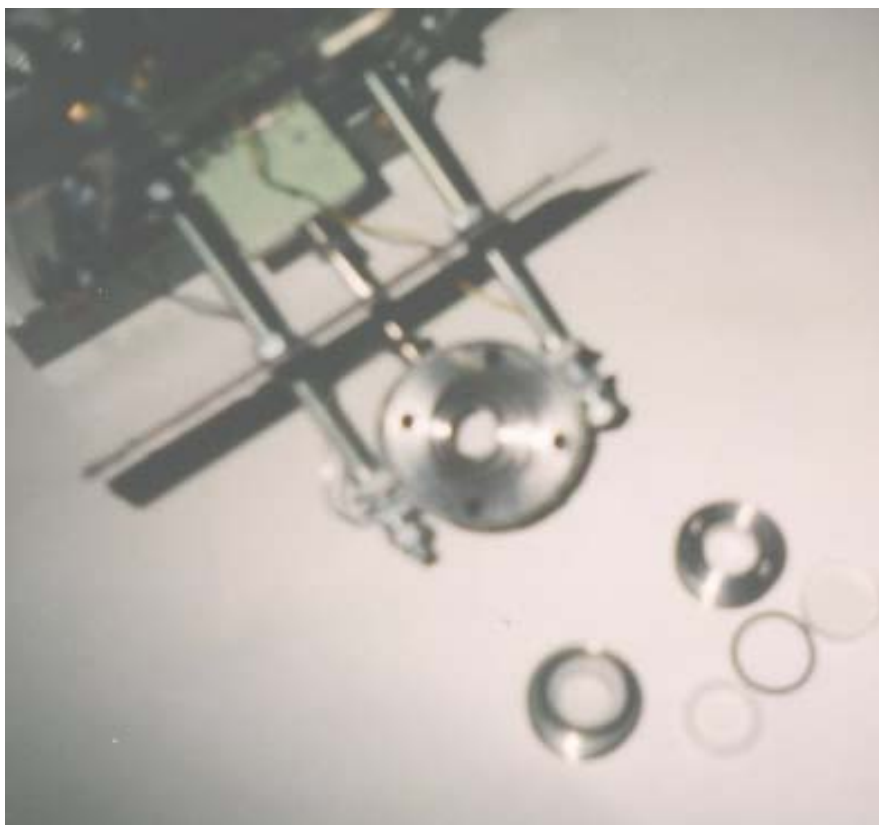
No corpo da célula foram feitas 4 perfurações ao longo do comprimento, com um diâmetro de 7mm, para serem colocadas as resistências e o sensor que controlam a temperatura da célula.

A referida zona de ensaio tem 3 ligações: uma para a entrada de xénon, em tubagem de 1/16', outra para entrar o azoto, igualmente em tubagem de 1/16', e por fim uma terceira ligação numa tubagem de 1/4' que funciona como saída da célula, que serve para retirar amostras dos ensaios através da descompressão.

As 2 peças de fecho da célula foram feitas com base nas dimensões gerais da célula, tendo uma rosca exterior para ligar ao interior do corpo da célula, e interiormente uma cavidade com a dimensão do diâmetro das janelas de safira (3cm) e uma profundidade de 5mm de forma aos O'rings exteriores serem fixos e ainda encaixar a parte exterior das janelas de safira. As dimensões gerais das peças de fecho são 4cm de diâmetro exterior, 2cm de diâmetro interior e um comprimento total de 1,5cm.

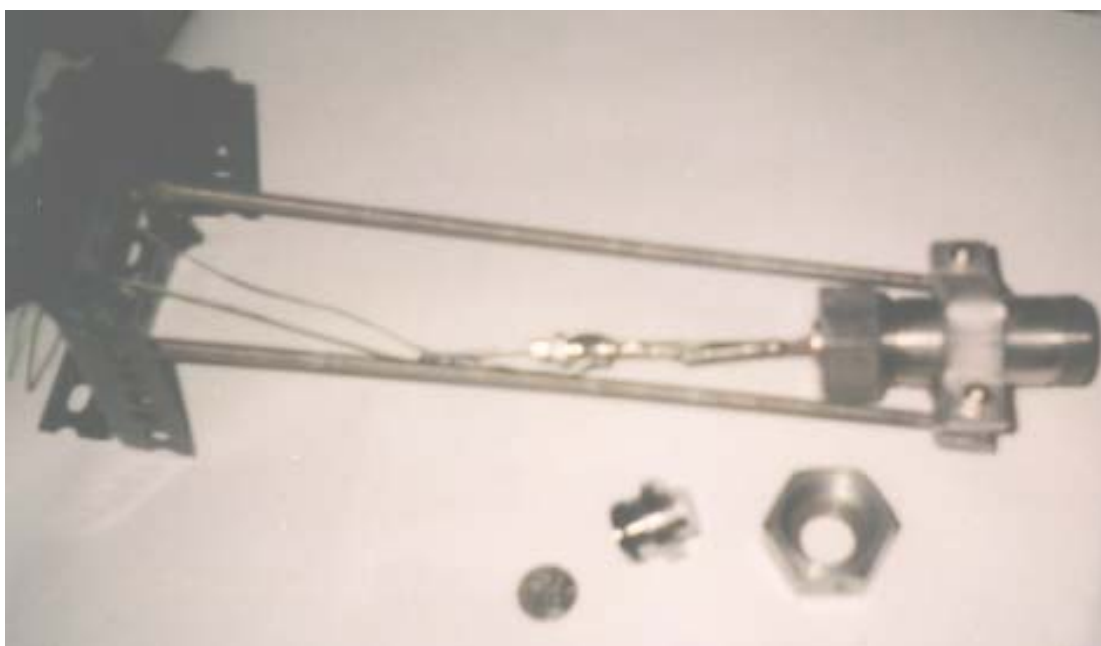
As janelas de safira apresentam igualmente uma forma geométrica cilíndrica, com medidas de 1cm de espessura e 3cm de diâmetro, tendo sido fabricadas para esta célula. As janelas, tanto interior como exteriormente, são apoiadas em O'rings de ertasetal, sendo os O'rings interiores (junto à zona de ensaio) redondos (com maior capacidade de compressão) e os exteriores (junto à zona de fecho) planos. As dimensões dos O'rings são de 3cm de diâmetro externo e os O'rings interiores apresentam uma espessura de 4mm, enquanto os exteriores têm cerca de 2,8cm de diâmetro interno e uma espessura de 2mm.

As dimensões do conjunto de suporte da célula que pode ser removido juntamente com a mesma, tiveram que ser estudadas de forma a se adequarem às dimensões interiores do espectrofotómetro, como também fechar o espectrofotómetro de para que, a quando das leituras, entrasse o mínimo de luz possível. Toda esta zona tinha que ter um fácil acesso bem como ser possível uma fácil remoção da mesma (ver Fig. 5.3) (1ª Fase da instalação).



**Figura 5.3-** Zona móvel da célula

A instalação da zona de dissolução veio com o objectivo de melhorar as condições das medidas tiradas no espectrofotómetro (Fig. 6.3). O reactor de dissolução não foi construído para o efeito desta investigação, tendo assim sido adaptado para as condições necessárias.



**Figura 6.3-** Zona móvel do reactor

Em termos gerais o reactor de dissolução apresenta um corpo, em aço inox 316S, com dimensões de 4cm de diâmetro exterior, 3cm de diâmetro interior e um comprimento de 12cm, apresentando uma geometria cilíndrica. Em ambas as extremidades deste corpo existe uma rosca na superfície exterior, para o fecho do reactor com as respectivas peças de fecho. Para o interior do corpo do reactor existem duas placas, em aço inox 316S, perfuradas que têm uma rede metálica (para diminuir a saída de sólido) sendo colocadas a 3cm da extremidade do reactor.


















Relativamente ao fecho do reactor apresenta 2 peças para cada extremidade. Uma das peças tem um O'ring incorporado que faz a fixação interior da peça ao corpo do reactor. A outra peça enrosca na parte exterior do reactor e garantindo que primeira peça feche o reactor.

As ligações para o exterior estão numa das peças de fecho que entram no interior do corpo do reactor, sendo 2 ligações com tubagem de 1/4', que tiveram de ser adaptadas para tubagem de 1/16' de forma a manter-se a tubagem na zona de entrada do xénon toda a 1/16'.

Para o reactor de dissolução ser móvel foi construído um suporte de apoio às válvulas que ligam à tubagem que vem do reactor, bem como suportar o próprio reactor. Assim toda esta zona pode ser removida da instalação para se tirar o complexo directamente da caixa de luvas para dentro do reactor.

### 3.1.1- Equipamento

As especificações de todo o material utilizado na construção da instalação estão descritas na tabela seguinte, tendo as cores representadas a mesma legenda da figura anterior (ver Fig.2.3).

Equipamento	Zona em que se encontra	Especificações
Tubagem, Válvulas e Cilindro	     	HIP e Swagelok
Pirani		PRM10K, Edwards
Controlador para a Pirani		Gaudehead PRE10K, Edwards
Manómetro Digital	 	De pressão relativa para a gama 0...500bar, com porta de conexão G1/2-B e respectiva unidade de alimentação, 14,4V e 300mA
Manómetro Analógico	 	VDO, $\square$ 100mm, escala (0-250) bar, inox, divisão de escala 5 bar, rosca 1/2" BSP por baixo
Manta de Aquecimento		Fibreman-D para balões de 250cc
Bomba de Vácuo		RV3, Edwards
Filtro para a saída de vapores de óleo da Bomba		EMF10, Edwards
Placa de agitação para trabalhar dentro de banho		Modelo Agimatic Rev-W com 1 prato, Selecta
Cabeça Termostática		Modelo TectronBio para trabalhar à temperatura ambiente +5°C até 100°C
Placa de Agitação para a célula		Modelo Microfix, Selecta
Aquecimento da célula		3 resistências 06,5,L40, 100W 1 termoresistência PT10 1 REX D100 1 Triac
Espectrofotómetro		7,52W UV-VIS, Zuzi
Célula		AISI 316S

**Quadro 1.3-** Especificações dos equipamentos



### 3.1.2- Exemplo de um Ensaio

Uma experiência é iniciada pela remoção da zona móvel, da célula (Fig.5.3) ou no reactor de dissolução (Fig.6.3), conforme o objectivo da experiência (o que será justificado posteriormente) da instalação (ver Fig.2.3). A zona móvel era colocada na caixa de luvas para receber o complexo de molibdénio, em seguida fecha-se a célula ou o reactor com a chave adequada e as válvulas de seccionamento.

Depois de colocar a zona móvel na instalação fazem-se três ciclos vácuo para garantir que o complexo tem o mínimo contacto, ou nenhum, com o ar. Em seguida coloca-se xénon à pressão desejada na célula e no reactor

Antes de se efectuar uma experiência deixa-se a agitar durante aproximadamente duas horas para que a solução de xénon com complexo seja o mais homogénea possível, quer o complexo se encontre no reactor de dissolução quer na célula. No caso de ser no reactor de dissolução este é colocado no banho termostaticado à temperatura de 30°C antes de se introduzir o xénon. No caso de ser a célula, colocam-se as resistências e o sensor de controlo da temperatura antes de se colocar a célula dentro do espectrofotómetro (mesmo quando se efectua a dissolução no reactor, este passo é necessário).

Quando se utilizou o reactor de dissolução, após dissolução, fazem-se transferências do reactor para a célula, ou seja, inicialmente tem-se o reactor e a célula à mesma pressão, em seguida remove-se alguma pressão da célula e por diferença de pressão transfere-se igual pressão do reactor para a célula. No final adiciona-se mais xénon ao reactor e deixa-se novamente a agitar até se fazer novamente outra transferência.

É de referir que nas medidas de solubilidade, a partir dos valores de transmitância obtidos no espectrofotómetro, o aparelho é calibrado para cada comprimento de onda.

Quando se faz reacção após dissolução adiciona-se azoto, sendo a pressão medida a diferença entre a pressão na célula antes na injeção do azoto e a pressão após adição.

Quando nas medidas de solubilidade se utiliza o co-solvente, tolueno, em pequenas quantidades (cerca de 16mg) que serão definidas por ensaio, o complexo de molibdénio é colocado com o co-solvente no reactor de dissolução ou na célula.

No final, tanto nas medidas de solubilidade como na reacção, faz-se a descompressão da célula e recolhem-se num schlenk as amostras, sendo o schlenk previamente desarejado e deixa-se com fluxo de árgon.

### **3.2- Resultados Experimentais**

A apresentação de resultados feita a seguir é dividida em dois grandes capítulos, correspondentes a diferentes fases no tempo.

Nos chamados resultados iniciais pretendia-se unicamente averiguar a viabilidade do processo (solubilização e reacção). Uma vez verificada esta viabilidade, efectuaram-se as modificações atrás descritas, correspondentes às fases 2 e 3 da instalação (ver cap.3.1), e os chamados resultados finais tentam quantificar a cinética da reacção e a dinâmica de fluidos dentro da célula reaccional.

### 3.2.1- Resultados Iniciais – Testes Preliminares de Solubilidade

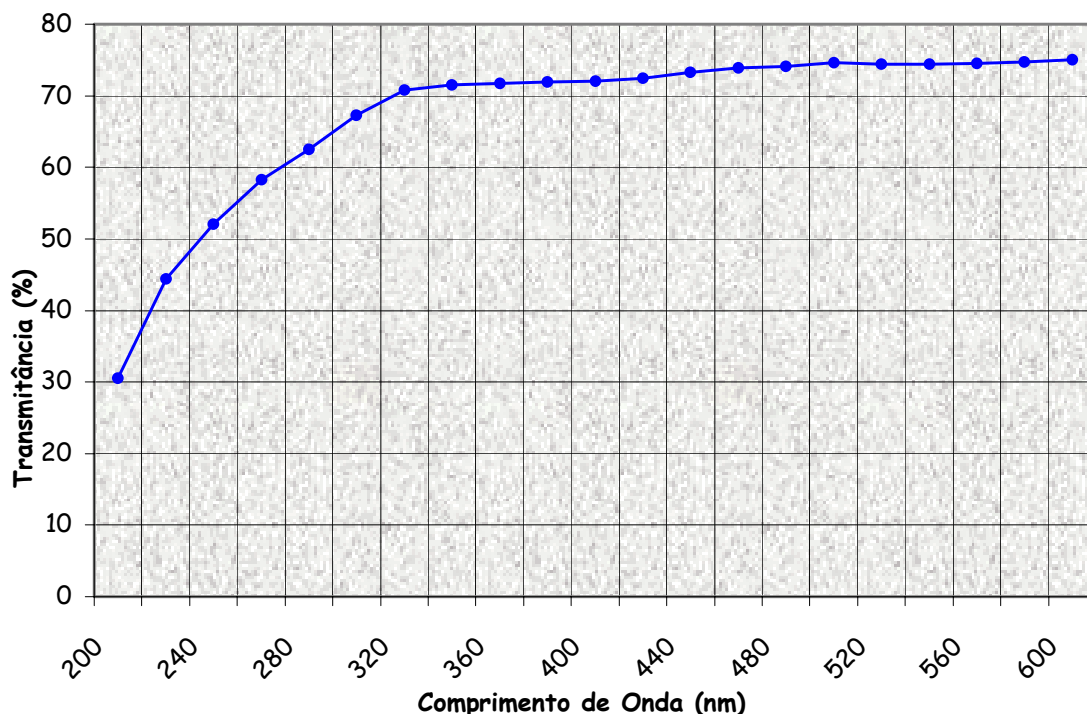
Os resultados experimentais apresentados em seguida foram obtidos com a 1ª versão da instalação (sem pré-dissolução).

#### 1. Solubilização de um composto intermédio da síntese

Inicialmente foram feitos testes com um sub-produto das síntese referidas anteriormente, o  $\text{ArN}=\text{C}(\text{CD}_3)_2$  (ver cap.2.3.2.1), e verificou-se a sua solubilidade em xénon, através da observação visual da célula, e verificar que a célula fica com uma coloração amarela homogénea em toda a superfície do interior da célula. A escolha deste complexo para uma indicação inicial de solubilidade foi devida a ter os mesmos ligandos, ou seja, a mesma estrutura externa que o complexo de molibdénio.

#### 2. Transmitância das janelas de safira

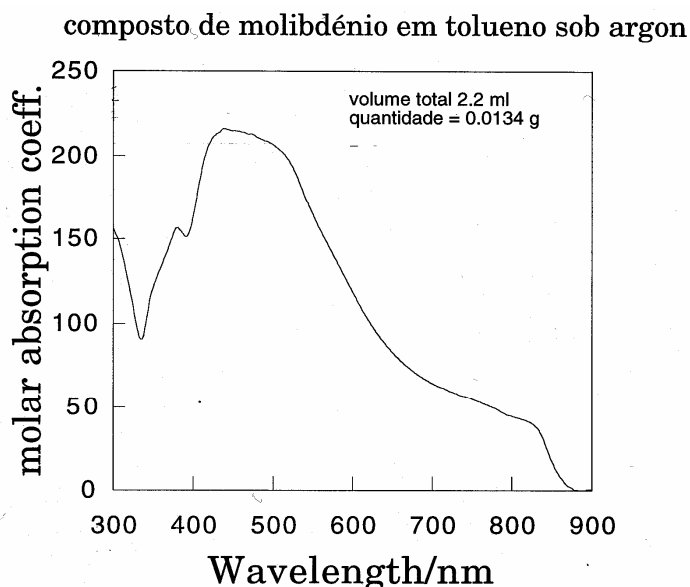
Foi feito um espectro de duas janelas de safira para verificar a sua influência nos resultados.



**Figura 7.3-** Espectro das duas janelas de safira, num espectrofotómetro UV/Vis Lambda 6, Perkin-Elmer

### 3. Espectro do complexo de Molibdénio

Com vista a obter valores experimentais de solubilidade do complexo em xénon, foi estimado o coeficiente de absorção molar (ver Fig.8.3).



**Figura 8.3-** Medidas de coeficiente de absorção molar do complexo de molibdénio dissolvido em tolueno sob atmosfera de árgon,  $PM=641,94$  e  $C=9,5 \times 10^{-3}M$ , as medidas foram realizadas num espectrofotómetro UV/Vis Lambda 6, Perkin-Elmer

### 4. Verificação de solubilização e medida preliminar de solubilidade

Em seguida foi verificado que o xénon é um bom solvente para o complexo de molibdénio, tanto através das medidas de solubilidade que foram feitas, como por observação visual directa, pelo aumento da coloração amarela-laranja.

É de referir que para cada medida de absorvância a um diferente comprimento de onda o espectrofotómetro foi sempre calibrado a 0 e 100% de transmitância.

No quadro seguinte estão sistematizados os resultados das experiências feitas com xénon e com xénon mais o complexo, directamente na célula.

Pressão (bar)	0	42.5	61	67	70	110
Xénon	74	75	76	-	-	76
Xe+Complexo	74	-	63	56	53	-

**Quadro 2.3-** Valores de Transmitância (%), a 400nm, a diferentes pressões do xénon puro e do xénon com o complexo de molibdénio

Foi escolhido o comprimento de onda de 400nm com base no espectro efectuado do complexo de molibdénio em tolueno (Fig. 8.3).

Tendo como base os valores experimentais apresentados no quadro 2.3, em que o valor de transmitância de 75% ( $I_0$ ) para o caso de estar só xénon na célula e uma transmitância de 53% ( $I$ ) quando se tem xénon e complexo a uma pressão de 70bar, e o valor do coeficiente de absorção molar do complexo de 0,151 a um comprimento de onda de 400nm (Fig.8.3), é de ter em conta o comprimento da célula ( $l$ ) que é atravessado pelo feixe de luz de 1cm, estimou-se a solubilidade do complexo de molibdénio em xénon supercrítico a uma pressão de 70bar:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = 0,151 \quad A = c.l.\epsilon \quad \Rightarrow \quad c = 10^{-3}M$$

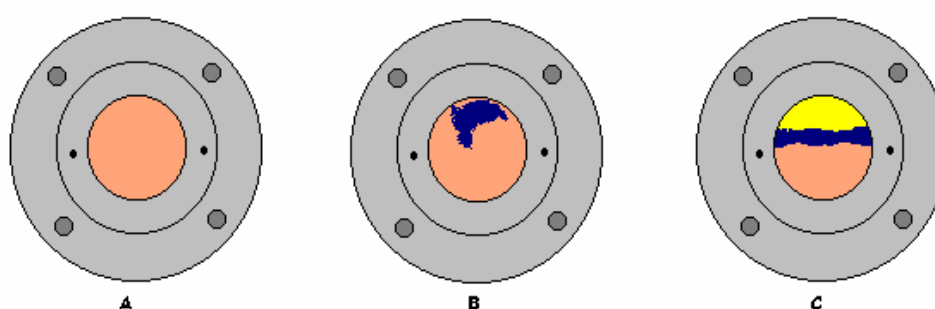
### 3.2.2- Resultados Iniciais – Reacção com injeção pela parte superior da célula

As primeiras reacções foram feitas com a injeção do azoto pela parte superior da célula (1ª versão da instalação), após a dissolução do complexo em xénon, na célula. Fizeram-se vários ensaios sendo as quantidades de azoto injectadas de 10bar, 15bar e 20bar, sendo estas medidas calculadas por diferença entre a pressão inicial (de 80bar) e final no interior da célula. No quadro seguinte encontram-se sistematizados os ensaios iniciais efectuados, com reacção, sem a execução de filmagens, no seguimento dos diversos ensaios de solubilidade que se apresentaram no capítulo anterior.

Referência do Ensaio	Pressão Xénon (bar)	Pressão Azoto (bar)	Complexo (mg)
n.a.	80	3+8	25
n.a.	61	12+10	25
E008	104	13+8	25

**Quadro 3.3-** Ensaios iniciais efectuados com reacção (n.a.: não aplicável)

Na figura 9.3 está apresentada uma descrição esquemática do que é observado a quando da injeção do azoto.



**Figura 9.3-** Injeção do azoto no complexo dissolvido em xénon

Antes da injeção (A) o interior da célula apresenta uma coloração amarela-alaranjada, que vai aumentando a sua intensidade ao longo do tempo, durante cerca de duas horas, até ficar uma coloração homogénea e intensa. Quando se injecta o azoto aparece, na zona de injeção, uma coloração púrpura (B). Em seguida nota-se o aparecimento na parte superior

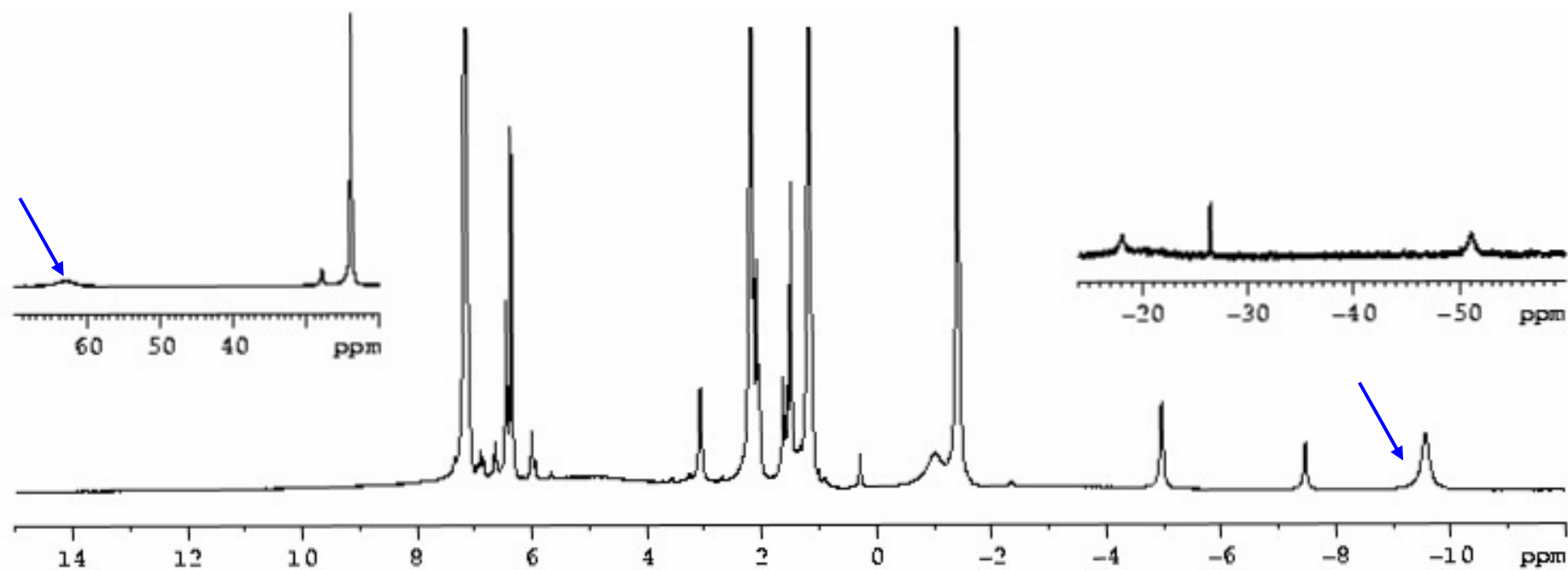
duma coloração amarela, mantendo-se na parte inferior com coloração amarela-alaranjada, havendo uma zona intermédia mais escura (C) que desaparece afim de alguns minutos.

Com o objectivo de verificar o que se obteve após a injeção do azoto, realizaram-se espectros de RMN ao complexo de molibdénio inicial (antes da injeção) e o sólido recolhido após a injeção do azoto e a descompressão foram realizadas amostras: na zona de amostragem da instalação (ver Fig. 2.3) e no interior da célula.

Foram disponibilizados pela equipa de C. Cummins os valores dos picos nos espectros de RMN por eles obtidos:

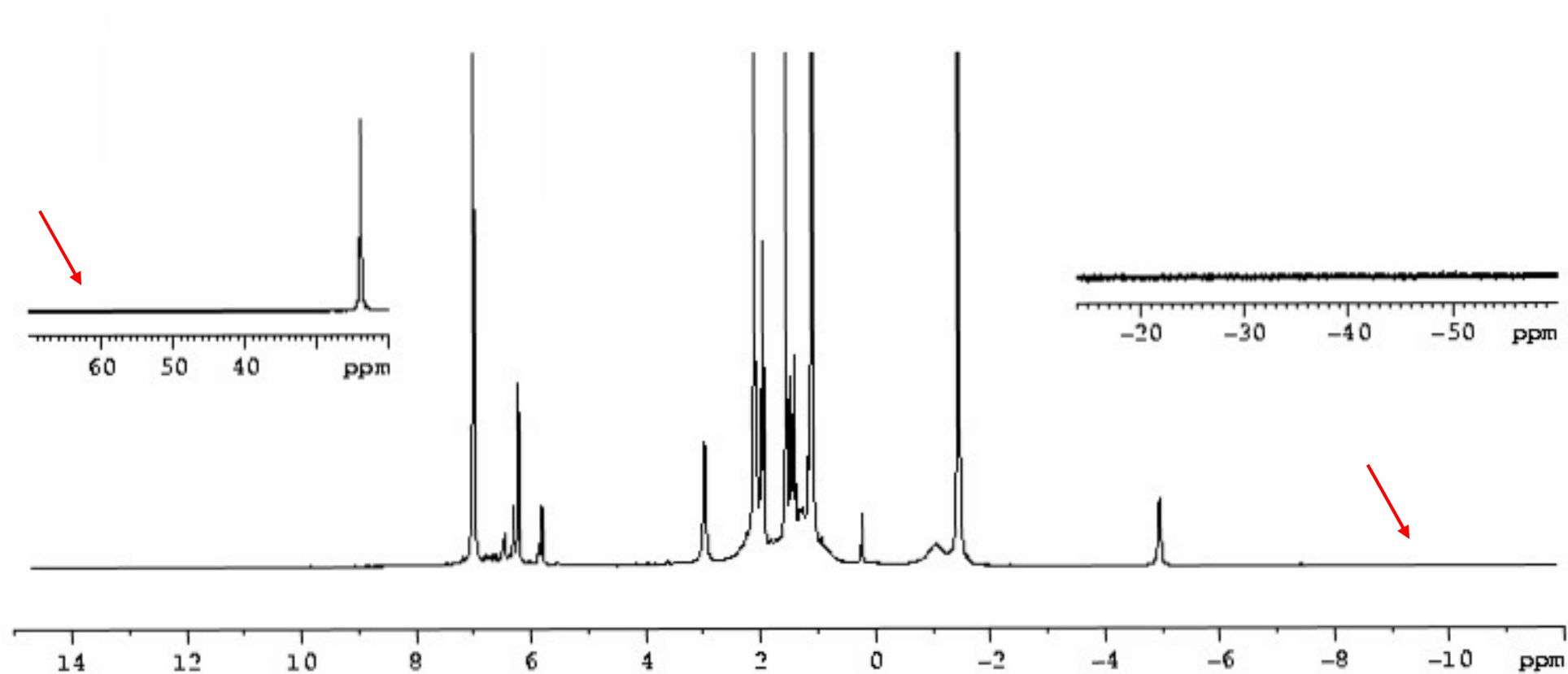
Composto	Picos característicos nos RMN's
Solvente, $C_6D_6$	7,16ppm
Complexo inicial (antes da reacção)	“pico largo” ~64ppm “pico agudo” ~-9,75ppm
Complexo intermédio (cor púrpura)	~12,5ppm
Complexo final (após reacção)	6,62(1) 5,95(2) 2,04(6) 1,64(9)
Impurezas	~24ppm ~-1,1ppm
$Li(NR_{Ar})(OEt_2)$ (ver cap.2.1.2.2.3)	6,45(2) 6,36(1) 3,08(1) 2,20(6) 1,16(9)

**Quadro 4.3-** Valores da equipa de C. Cummins dos picos dos compostos nos espectros de RMN

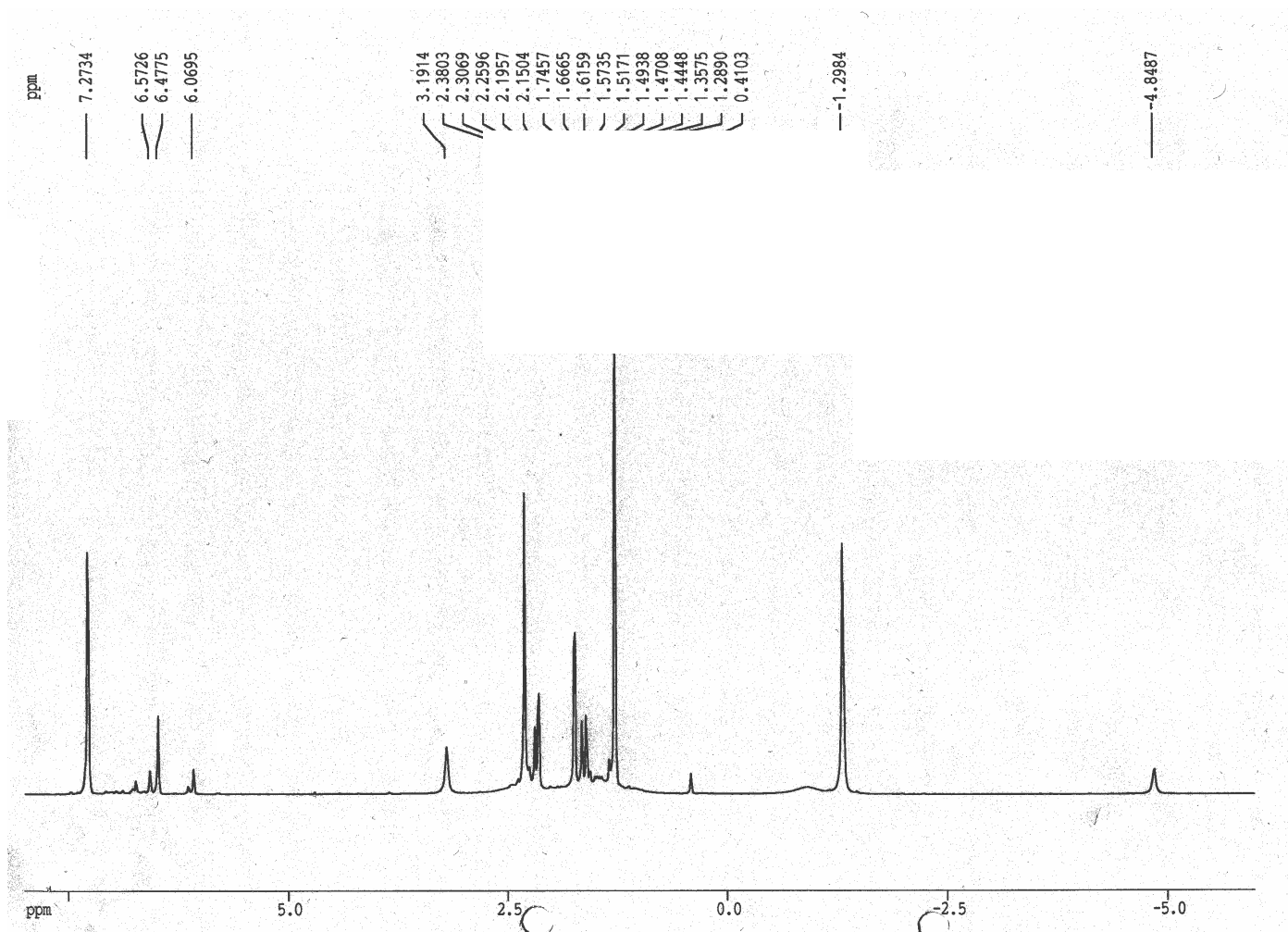


**Figura 10.3-** RMN do complexo inicial





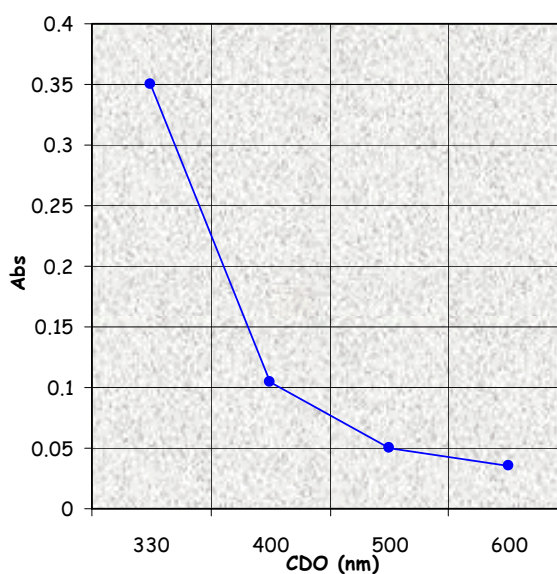
**Figura 11.3-** RMN do produto obtido após a reacção, sem os picos característicos do complexo inicial



**Figura 12.3-** RMN do produto obtido após a reacção, com os seus picos característicos  
Reacção de Cisão da Molécula de Azoto em Xénon Supercrítico

Foram realizados espectros do complexo em xénon, comprovando-se a existência de dispersão da luz mesmo quando se faz o ensaio a partir do reactor de dissolução, uma vez que existem partículas em suspensão.

A intensidade da luz que consegue atravessar uma solução dispersa é inversamente proporcional a  $\lambda^4$  (comprimento de onda) <sup>40</sup>



**Figura 13.3-** Valores de absorvência a diferentes comprimentos de onda de um ensaio efectuado a partir do reactor de dissolução, ao fim de 10 transferências (do reactor para a célula) de 4bar

### 3.2.3- Resultados Finais – Medidas de Solubilidade com dissolução prévia

Tendo como base os valores estimados para a solubilidade do complexo de molibdénio em xénon de  $10^{-3}\text{M}$  (ver cap.3.2.1.4), tendo em conta a massa molecular do complexo,  $642\text{g mol}^{-1}$ , e o volume do reactor,  $31,4 \times 10^{-3}\text{dm}^3$ , determinou-se a quantidade necessária de complexo para o reactor seria de 20mg.

Sendo a pré-dissolução feita num reactor com um volume cerca de 5 vezes maior que o da célula, foram colocadas sempre quantidades de complexo em excesso, cerca de o dobro do calculado anteriormente.

Antes de se iniciarem as transferências do reactor para a célula, o reactor ficava a agitar durante um período aproximado a duas horas.

Os resultados apresentados, em seguida, têm como base os ensaios realizados e os valores de transmitância obtidos para as diferentes condições, por exemplo de pressão, de quantidade de complexo utilizado, de comprimento de onda, que serão referidos para comparação dos resultados.

Nº transferências	Pressão (bar)	Transmitância (%)
0	0,0	74,1
0	105,5	74,0
1	96,0	74,9
2	99,5	74,9
3	100,5	74,9
4	101,0	75,1
5	100,0	69,2
6	100,5	71,8
7	100,0	69,6
8	99,0	66,4
9	99,5	56,0
10	99,5	54,0 (*)

**Quadro 5.3-** Exemplo de uma experiência tipo: valores de transmitância com reactor de dissolução, tendo as seguintes condições de ensaio: Quantidade de complexo utilizada = 100mg, Comprimento de onda = 500nm, (\*) verifica-se depósito nas paredes

### 3.2.4- Resultados Finais – Medidas de Solubilidade com co-solvente

Na reacção descrita na literatura<sup>1</sup> foi utilizado como solvente da reacção tolueno.

Assim, com o objectivo de verificar o seu efeito na solubilidade (e posteriormente na reacção ver cap.3.2.5), foram realizados testes de solubilidade utilizando o tolueno, pré-seco, como co-solvente.

Foram realizados ensaios até uma pressão de cerca de 80bar uma vez que se obteve valores de transmitância iguais aos obtidos sem co-solvente a uma pressão mais elevada (100bar), aparecendo sempre algum sólido em suspensão.

Nºtransferências	Pressão (bar)	Transmitância (%)
0	0,0	74,1
0	79,0	76,8
1	76,5	74,9
2	79,0	72,8
3	77,0	73,0
4	76,5	64,2
5	76,0	63,2
6	74,0	57,4
7	74,0	40,7
8	72,5	30,5
	70,0	63,0 (dia seguinte)
9	74,5	61,8
10	75,0	59,0
11	75,0	53,1
12	76,5	54,9
13	77,0	55,5
	67,0	57,9 (dia seguinte)

**Quadro 6.3-** Valores de transmitância com reactor de dissolução utilizando co-solvente, tendo como condições de ensaio: Quantidade de complexo utilizada = 40mg, Quantidade de tolueno utilizada = 16mg, Comprimento de onda = 500nm

Foram posteriormente feitos ensaios directamente na célula, ou seja, colocou-se o complexo de molibdénio e o tolueno directamente na célula.

Quantidade de Complexo utilizada no ensaio (mg)	Pressão (bar)	Transmitância (%)
20	14,0	76,6
	89,0	16,9
±10	0,0	76,2
	81,0	35,9
±6	0,0	77,3
	79,0	46,7
±3	0,0	78,2
	81,0	53,1

**Quadro 7.3-** Valores de transmitância utilizando co-solvente e o complexo directamente na célula, tendo como condições de ensaio: Quantidade de tolueno utilizada = 16mg, Comprimento de onda = 500nm. NOTA: A partir de valores abaixo de 10mg de complexo torna-se difícil de quantificar com exactidão, devido ao grau de precisão da balança existente da caixa de luvas.

É verificado que utilizando co-solvente consegue-se obter valores de transmitância menores, contudo em todas as diferentes quantidades de complexo utilizada, aparece sempre sólido em suspensão, ou seja, existe sempre uma parte do complexo de molibdénio que não se dissolve e se pulveriza nas paredes da célula.

Por fim, em vez de se colocar o complexo com umas gotas de tolueno, na célula, realizou-se uma solução de tolueno com complexo de molibdénio, na caixa de luvas, e colocou-se algumas gotas na célula.

Quantidade de solução utilizada (mg)	Pressão (bar)	Transmitância (%)	Observação
24	0,0	78,4	
	83,0	46,8	
	86,0	68,0	Colocou-se mais pressão
	84,5	70,7	Após agitação
	100,5	71,2	
	98,5	72,1	Após agitação
	84,5	69,3	Dia seguinte
80	0,0	79,7	
	85,0	65,2	
	82,5	57,6	Após agitação
120	0,0	79,1	
	80,0	35,0	
	78,5	70,6	Após agitação (com 2 fases)
	79,5	71,4	Depois de um dia em agitação (com 2 fases)

**Quadro 8.3-** Valores de transmitância utilizando co-solvente e o complexo em solução, na célula, sendo o comprimento de onda = 500nm

### 3.2.5- Segunda Série de Resultados – Estudo cinético da reacção

Como foi referido anteriormente (cap.3.2.2.), dado não ser possível o acompanhamento da reacção na célula visual construída através de espectros de visível, uma vez que existia uma grande quantidade de partículas em suspensão, logo uma elevada dispersão da luz, optou-se pela determinação de valores qualitativos da evolução da reacção, tendo-se assim dados comparativos dos diversos meios reaccionais efectuados nos diversos ensaios.

No quadro seguinte encontra-se sistematizado todos os ensaios efectuados com filmagem, com uma duração total de 2 horas de filmagens, existem referencias intermédias que foram de novos ensaios de solubilidade.

Referência do Ensaio	Pressão Xénon (bar)	Pressão Azoto (bar)	Complexo (mg)	Tolueno (mg)
E010	80,0	15,5 (em 3x)	25,0	12,0
E011	80,0	16,0 (em 2x)	25,0	-
E019	80,5	15,0	3,0	-
E020	85,5	15,0	3,0	25,0
E024	80,0	36,0 (em 3x)	25,0	-
E025	80,5	40,0 (em 5x)	12,0	-
E026	80,0	30,0 (em 3x)	25,0	50,0
E027	80,0	35,5 (em 3x)	25,0	4,0
E028	80,0	55,0 (em 3x)	25,0	-

**Quadro 9.3-** Ensaios finais efectuados com reacção

Os últimos ensaios de reacção foram feitos com o complexo de molibdénio directamente na célula, uma vez que tentou fazer a partir do reactor, contudo a quantidade de reagente que passava para a célula não era suficiente para se dar a reacção de uma forma que pudesse ser seguida visualmente.

Estando parte do complexo dissolvido em xénon (a 80bar), verificado pela coloração laranja apresentada em todo o volume da célula, e parte do complexo em suspensão, após cerca de 2 horas de dissolução, inicia-se a injeção do azoto.



É injectado cerca de 10bar, por injeção, o que é calculado por diferença de pressão, na célula, entre a pressão antes da injeção e a pressão após injeção, sendo esta feita a partir da parte inferior da célula.

Quando se injecta o azoto, vê-se formar uma banda púrpura, não muito nítida, na parte superior da célula, ocupando inicialmente cerca de 3/4 do volume da célula. A parte inferior apresenta uma coloração ainda laranja característica do complexo inicial dissolvido em xénon.

Cerca de 15s após a injeção inicia-se o aparecimento de uma terceira banda, com uma coloração amarela, na parte superior da célula. Esta banda vai descendo, com o passar do tempo, como também a banda púrpura, ficando esta cada vez mais estreita. Ao fim de algum tempo, a banda laranja desaparece, sendo substituída pela banda púrpura, que no final também é substituída pela banda amarela.

Quando existe novamente injeção de azoto (na 2ª, 3ª, etc.), com quantidades de azoto equivalentes à da 1ª injeção, verifica-se o aparecimento da banda púrpura de uma forma bastante distinta, ocupando cerca de 3/4 do volume do reactor, contudo não aparece uma banda amarela bem definida, mas sim a banda púrpura vai se tornando mais clara até ficar amarela, fazendo simultaneamente a sua progressão de cima para baixo.

Começou-se outro método de medida devido a dois factores: existir dispersão da luz devido ao pó de complexo sólido que se acumula nas paredes, e a reacção se dava de uma forma não homogénea, a alteração de cor, o que denotava concentrações diferentes em alturas diferentes, havendo bandas das diferentes fases da reacção a progredirem ao longo da altura da célula, o que torna impossível as medidas espectrofotométricas.

Assim a estratégia de medidas foi alterada. Nessas circunstâncias, e de forma a registar as separações de cores ao longo do tempo foram feitas filmagens.

Todas as mudanças de coloração durante a reacção foram filmadas (ver DVD) de forma a se poder fazer um estudo cinético das mesmas. A instalação foi dotada duma escala onde se divide o diâmetro da célula em quatro partes (0, 1/4, 1/2, 3/4, 1) de forma a se poder seguir a progressão das bandas de coloração e contabilizar os tempos. Os tempos que foram registados são sempre referentes à progressão da superfície de separação entre a banda púrpura e a zona de cor amarela, ou seja o menisco superior da zona púrpura. Não foi considerado o tempo correspondente ao intervalo entre a injeção de azoto e o aparecimento da cor amarela no topo da célula. Assim o tempo 0 corresponde ao início do aparecimento da cor amarela do topo da célula, os tempos 1/4, 1/2 e 3/4 à passagem do menisco superior da banda púrpura por, respectivamente 3/4, 1/2 e 1/4 de altura da célula, e

o tempo 1 ao desaparecimento total da banda púrpura. É ainda de referir que o aparecimento da cor púrpura é muito rápido aquando da injeção do azoto.

Em seguida são descritos os dois tipos de apresentação de resultados efectuados:

- Descrição dos filmes que estão no DVD: é feita uma descrição do que é possível visualizar no filme, ou seja é apresentada uma legenda dos filmes, de forma a ser efectuado um melhor acompanhamento do mesmo;
- Quadros com os tempos obtidos da propagação da frente amarela ao longo da célula, para os diversos tipos de ensaios efectuados, ou seja, com as alterações do meio reaccional por adição de co-solvente, ou por alteração da quantidade de azoto adicionado.

Pretende-se com esta apresentação de resultados definir, o melhor possível, o que foi verificado aquando dos ensaios, de forma a ser possível acompanhar e justificar o que acontece na célula após a injeção de azoto ao meio reaccional.

#### 3.2.5.1- Legenda dos Filmes apresentados no DVD

A descrição do apresentado no DVD tem como objectivo, um melhor acompanhamento dos filmes aquando da sua visualização, bem como já ser possível verificar as diferenças existentes na evolução da reacção, com as diversas condições reaccionais apresentadas.

##### **FILME 1 – Injecção de azoto em 80bar de xénon com pequena quantidade de complexo**

Pretendeu-se com este ensaio verificar a homogeneidade da mudança de coloração aquando da injecção de azoto.

Dado a balança que existia na caixa de luvas não ter grande precisão, estimou-se que o valor de complexo transferido nesta experiência seria inferior a 5mg.

Nestas condições, não existiu uma pulverização do complexo aquando da injecção dos 80bar de xénon no reactor, mas sim uma dissolução homogénea do complexo.

Tendo em conta que se deixou passar cerca de 2 horas, antes da injecção de azoto, de forma a garantir maximizar a dissolução, contudo existia sempre complexo, mesmo em quantidades mínimas, que sedimentava no fundo do reactor.

Quando se efectuou a injecção de azoto, de cerca de 10bar, verificou-se o aparecimento de uma coloração, de pouca intensidade, amarela alaranjada, que se propagou em todo o volume da célula, de uma forma homogénea.

Verificou-se que não existia uma distinção significativa da coloração característica das etapas da reacção (laranja -> púrpura -> amarelo), dado que, sendo a quantidade de complexo existente reduzida, as etapas de reacção vão-se dando ao longo de todo o volume do reactor, uma vez que a dispersão e dissolução do complexo foi uniforme em toda a zona reaccional.

##### **FILME 2 – Injecção de 10 bar de azoto em 80bar de xénon com 25mg de complexo**

Neste ensaio verificou-se a existência de uma frente reaccional que foi evoluindo com a sedimentação de complexo.

O complexo transferido para o reactor foi na ordem dos 25mg, tendo-se verificado que era uma quantidade bastante elevada para a sua dissolução completa, dado que no Filme 1 com uma quantidade bastante inferior verificava-se algum arrastamento, mesmo que ligeiro do complexo, contudo pretendia-se torna visível as frentes reaccionais.

Assim, nestas condições, quando era injectados os 80bar de xénon, no reactor, verificou-se que existia uma dispersão heterogénea do complexo, sólido, no volume do reactor, aparecendo igualmente uma coloração alaranjada em todo o volume de xénon injectado. De forma a garantir a maximização da dissolução de complexo em xénon, o meio reaccional era sempre mantido nestas condições durante cerca de 2 horas.

Aquando da injeção de 10bar de azoto verificou-se o arrastamento do complexo para a zona superior do reactor, conjuntamente como aparecimento imediato de uma coloração púrpura, que fica concentrada na zona superior no reactor.

Com o passar do tempo, na ordem dos 90 segundos, verificou-se que existe uma frente descendente dessa cor púrpura, aparecendo no topo uma coloração amarela que vai descendo no seguimento da cor púrpura / frente de sedimentação, acabando esta cor amarela por preencher todo o volume do reactor.

#### **FILME 3 – Sequência de 3 injeções de 12bar cada de azoto em 80bar de xénon com 25mg de complexo**

Nesta sequência de injeções de azoto pretendeu-se verificar se a evolução da coloração no reactor se mantinha com a adição de mais quantidade de azoto, para a mesma quantidade de complexo (25mg) existente na mesma quantidade de xénon (80bar).

Na 1ª injeção de 12bar de azoto verificou-se a evolução homogénea da coloração na zona superior da célula, com o arrastamento do complexo que existia na zona inferior para o topo.

A coloração mais escura que aparece na zona superior começa a descer, iniciando igualmente a visualizar-se no seu interior o aparecimento de uma coloração mais clara, até ao ponto de se tornar difícil a distinção de cores.

Na 2ª injeção de 12bar de azoto verificou-se o aparecimento bastante significativo da coloração púrpura nos 3/4 superiores do reactor. Ao fim de cerca de 2 minutos começa-se a verificar que na zona superior a coloração começa a tornar-se mais clara, evoluindo a frente de cor a montante da frente de sedimentação de complexo / coloração púrpura.

Na 3ª injeção de 12bar de azoto volta a verificar-se o aparecimento da coloração púrpura nos 3/4 superiores do reactor. Nesta injeção ao fim de 30 segundos já se inicia o aparecimento da coloração mais clara, sendo a evolução descendente da coloração manifestamente mais rápida, conjuntamente com a frente de sedimentação.

Ao fim de 3 injeções, com o total de 36bar de azoto, a coloração final aparece no reactor é um amarelo mais claro do que o que aparecia apenas com injeção de 12bar de azoto (primeira injeção).

#### **FILME 4 – Injecção de 25bar de azoto em 80bar de xénon com 25mg de complexo**

Neste ensaio pretendeu-se verificar se existia diferença na evolução da cor na frente de sedimentação, quando se injectava uma quantidade elevada de azoto de uma só vez.

Assim com a injeção dos 25bar de azoto (cerca do dobro de cada injeção efectuadas no Filme 3) verificou-se igualmente o arrastamento do complexo, pelo azoto para a zona superior do reactor, aparecendo a coloração púrpura nos 3/4 superiores.

A diferença significativa, relativamente à injeção de 12bar de azoto, é o aparecimento da coloração amarela no topo do reactor, ao fim de apenas 10 segundos. Verificou-se que a evolução da coloração é manifestamente mais rápida na zona superior do reactor, bem como o aparecimento da cor amarela.

#### **FILME 5 – Sequência de 3 injeções de azoto em 80bar de xénon com 25mg de complexo, na presença de 4mg de tolueno**

Com este ensaio pretendeu-se verificar a influência de utilização de um co-solvente na progressão da reacção.

Com a 1ª injeção de 16,5bar de azoto verificou-se a existência de uma coloração de uma alaranjado intenso em todo o reactor, verificando-se o aparecimento de uma coloração ligeiramente mais escura na zona superior do reactor ao fim de cerca de 20 segundos, tornando-se pouco visível a sua progressão descendente no reactor, sendo contudo a sedimentação do complexo não dissolvido em xénon significativamente rápida.

Na 2ª injeção de 10bar de azoto já se verificou o aparecimento da cor púrpura nos 3/4 superiores do reactor. Verificou-se que a descida da frente de sedimentação / púrpura é manifestamente lenta, bem como o aparecimento de uma coloração mais clara, podendo-se considerar que só ao fim de 1 minuto é que começa a ser visível mas não de uma forma muito nítida.

Com a 3ª injeção de 9bar de azoto aparece novamente a coloração púrpura nos 3/4 superiores do reactor. Verificou-se igualmente que a descida da frente púrpura é lenta, e o aparecimento da cor mais clara também pode-se considerar ao fim de pelo menos 1 minuto, também não muito nítido.

No total foram injectados 35,5bar de azoto sendo a coloração final ainda de um amarelo alaranjado intenso, verificando-se que em qualquer das injeções houve um retardamento do evoluir da coloração comparativamente com o ensaio sem co-solvente.

#### **FILME 6 – Sequência de 2 injeções de azoto, de 10bar cada, em 80bar de xénon com 25mg de complexo, na presença de 50mg de tolueno**

Neste ensaio foi verificado novamente a influência da utilização de co-solvente na evolução da reacção, contudo com uma quantidade significativa deste, 50mg.

Na 1ª injeção de 10bar de azoto verificou-se o aparecimento de uma coloração intensa em todo o reactor, sendo possível distinguir uma ligeira estratificação de cor ao fim de cerca de 1 minuto, situação que vai evoluindo para baixo e aparecendo uma coloração mais clara, contudo ainda de um laranja intenso, e de uma forma muito lenta.

Com a 2ª injeção de 10bar de azoto conseguiu-se verificar logo uma estratificação de cor na célula, sendo o aparecimento da coloração mais clara no topo do reactor ao fim de cerca de 15 segundos. A evolução das frentes de cor é lenta, existindo sempre na zona inferior do reactor uma coloração púrpura, e superiormente a coloração é laranja. Verificou-se novamente o retardamento da progressão da evolução da coloração no reactor com a existência de co-solvente.

#### 3.2.5.2 – Comparação qualitativa da evolução da propagação da cor

Fixaram-se 3 tempos, ao longo da propagação da cor, nos diferentes tipos de solventes, considerando o tempo zero o final da injeção de azoto, de forma a ser possível apresentar uma análise comparativa e qualitativa, para as 3 injeções efectuadas.

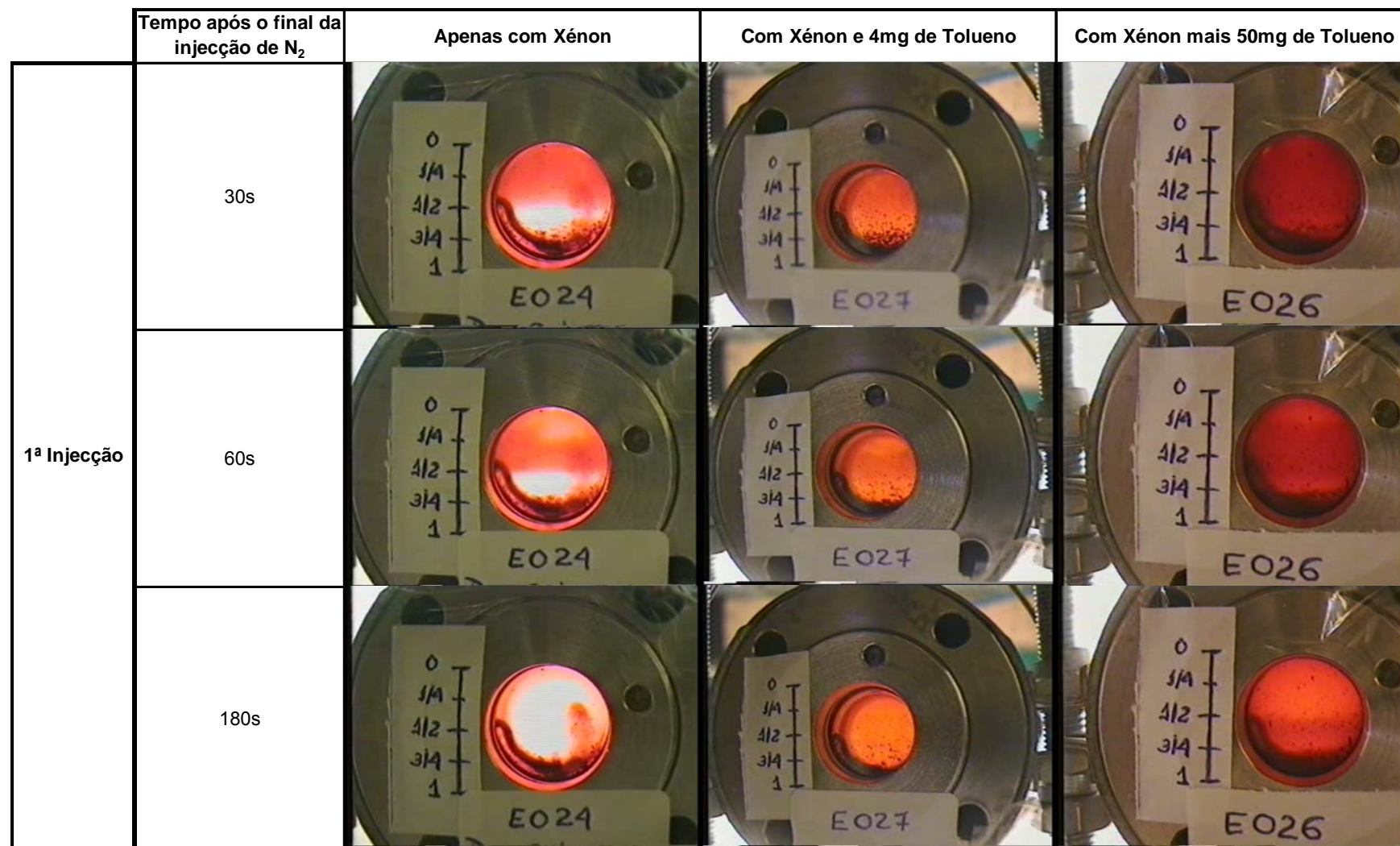
É ter em conta que no caso do ensaio onde o solvente é apenas o xénon, são adicionadas em cada injeção cerca de 12bar de azoto, o que totaliza uma adição global de 36bar de azoto.

Quando se tem 4mg de tolueno como co-solvente, temos na 1ª injeção a adição de 16,5bar de azoto, na 2ª injeção 10bar de azoto e na 3ª injeção adicionou-se 9bar de azoto, sendo o valor total adicionado de 35,5bar de azoto.

No ensaio com 25mg de tolueno, temos 10bar de azoto por cada injeção, ou seja, foi adicionado um total de 30 bar de azoto.

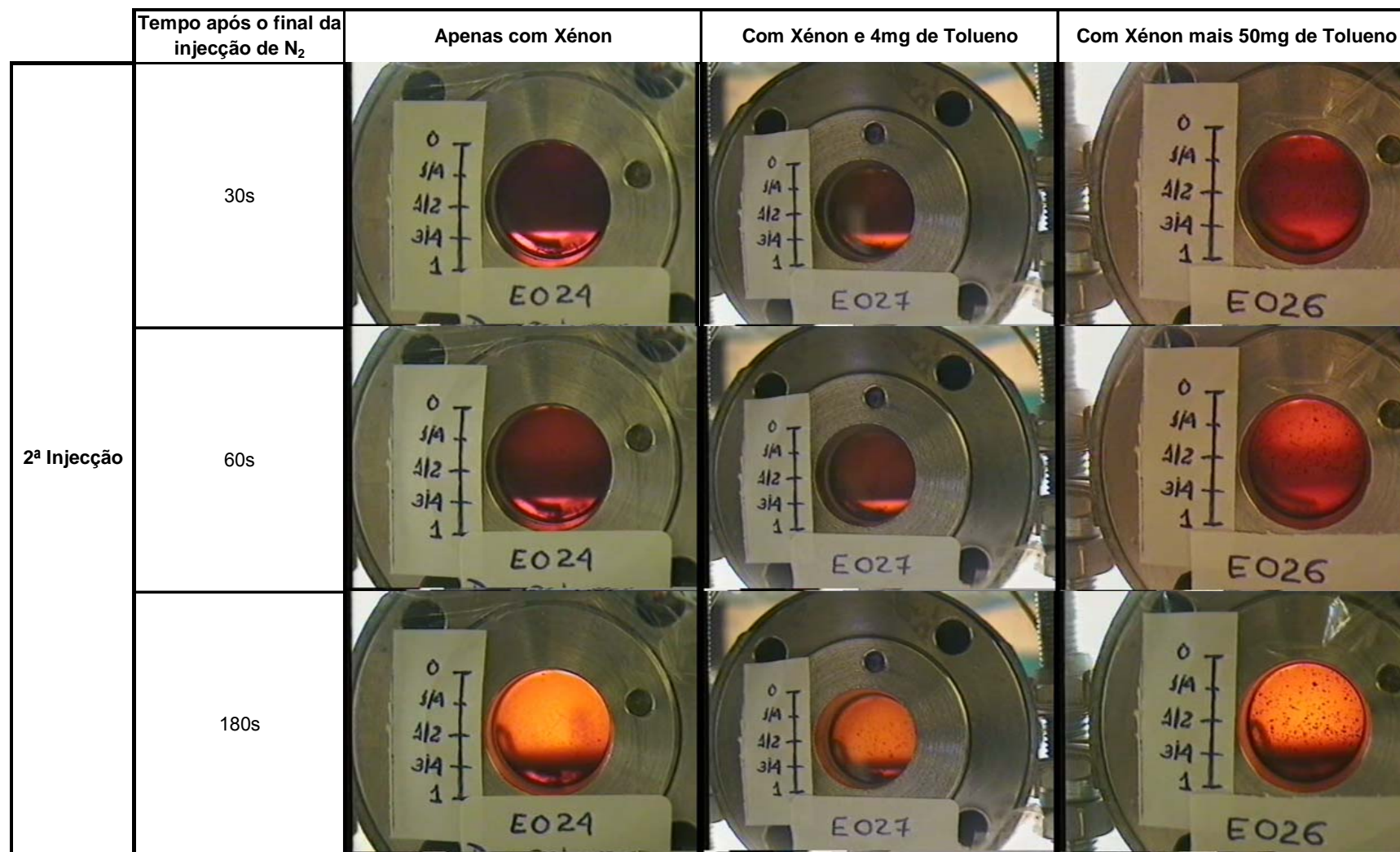
Pretendeu-se que em cada a ensaio as injeções fossem o mais similares possíveis, contudo esta situação tornava-se difícil de controlar, dado que o compressor era controlado manualmente, e só no final de cada injeção se determinava o valor de azoto adicionado por diferença entre a pressão total existente na célula antes da injeção e a depois da injeção. Existiu igualmente outra dificuldade no caso, por exemplo, de se verificar que se tinha adicionada pouca quantidade de azoto, se o compressor já não tivesse mais quantidade de azoto, ter que se ia novamente abrir o compressor e voltar a adicionar mais azoto, a temperatura inferior à ambiente, operação que demorava cerca de 2 horas.

Assim verifica-se que nos diversos ensaios não foi adicionado sempre a mesma quantidade, nem o total injectado nas 3 injeções é o mesmo, contudo, como foi referido anteriormente, sendo assim a comparação feita em seguida tem como objectivo apontar para uma verificação apenas qualitativa da evolução da propagação das frentes de cor.

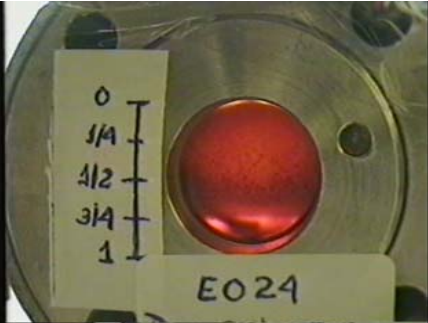
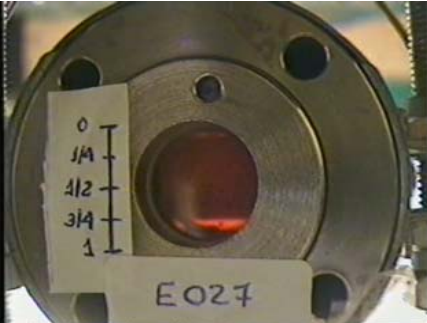
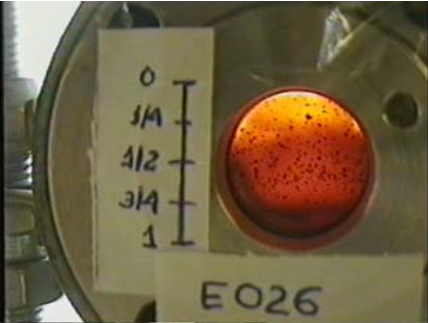
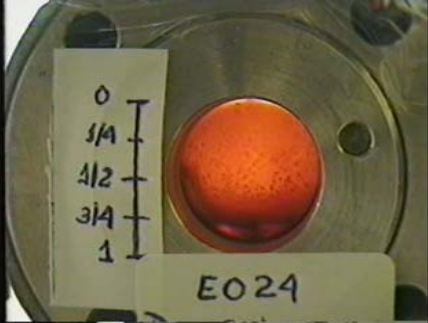



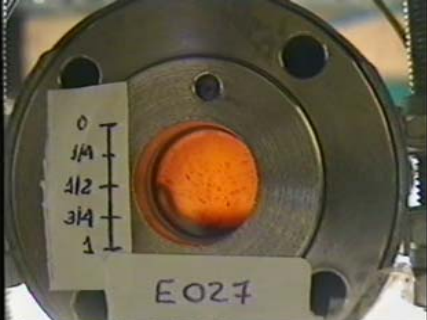
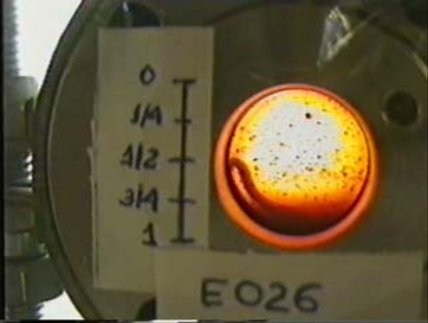


Quadro 10.3- Fotos da 1ª injecção para os 3 ensaios em condições distintas





Quadro 11.3- Fotos da 2ª injecção para os 3 ensaios em condições distintas

	Tempo após o final da injecção de N <sub>2</sub>	Apenas com Xénon	Com Xénon e 4mg de Tolueno	Com Xénon mais 50mg de Tolueno
3ª Injecção	30s			
	60s			
	165s			

Quadro 12.3- Fotos da 3ª injecção para os 3 ensaios em condições distintas

A análise comparativa das fotos apresentadas é feita com base:

#### 1- Cinética da reacção

Na evolução da propagação da frente amarela de cima para baixo verifica-se que a frente amarela apresenta uma evolução mais nítida, ou seja, uma coloração mais clara, nos casos em que se tem apenas xénon como solvente.

No caso da adição do co-solvente tolueno verifica-se mesmo existir alguma dificuldade em distinguir a coloração, ou seja, verifica-se que existe ainda uma coloração de um laranja intenso, mesmo após a injeção de azoto. Esta situação poderá ser melhor acompanhada no DVD, onde se verifica que só para tempos maiores, é que nos ensaios com presença de tolueno, existe a visualização de uma coloração amarelo claro.

#### 2- Cinética de sedimentação

Na evolução da propagação da frente púrpura / frente de sedimentação ao longo da célula, nos ensaios onde se está na presença de tolueno existe sempre uma mancha púrpura na base do reactor (mesmo aquando da 1ª injeção), bem como a dissolução do complexo em xénon parece ter diminuído, uma vez que aparece maior número de partículas em suspensão.

De uma forma global, pode-se assim concluir que a primeira fase de reacção (ligação de dois complexos cada um dos átomos da molécula de azoto) se dá de uma forma similar nas diversas condições de reacção, contudo a segunda fase de reacção (rotura da ligação tripla entre os dois átomos de azoto, ficando cada um ligado a um complexo) apresenta diferenciada para as diversas condições de reacção, existindo uma evolução mais rápida quando estamos apenas em presença de xénon.

## 3.2.5.3 – Tempos Obtidos - Com Xénon

É de referir, que antes de se iniciar a reacção, deixa-se cerca de 2 horas o complexo em contacto com o xénon, até se obter uma cor intensa, laranja, e o mais uniforme possível, em toda a extensão da célula, ou seja, de forma a garantir a maior dissolução possível do complexo em xénon.

Assim foram feitos diversos ensaios com filmagem, para verificar as condições de reacção, apenas com xénon, alterando-se a quantidade de complexo de molibdénio disponível para reacção e a quantidade de azoto injectada.

Relativamente à quantidade de complexo disponível fez-se ensaios com cerca de 25mg de complexo, onde se verificava que além de uma cor intensa na célula, existia uma quantidade significativa de complexo em suspensão. Fazendo ensaios com uma quantidade mais pequena, aproximadamente de metade da anterior, o que se torna difícil de quantificar devido à pouca sensibilidade da balança (só até às miligramas) existente na caixa de luvas, verificou-se que não seria possível acompanhar nitidamente a reacção visivelmente.

	Tempo (seg)				
	0	1/4	1/2	3/4	1
<b>Ensaio 1 (12bar N<sub>2</sub>)</b>	0	37	85	119*	162
<b>Ensaio 2 (24,5bar N<sub>2</sub>)</b>	0	13	97	178	263

**Quadro 13.3-** Tempos de progressão da banda púrpura ao longo do diâmetro da célula na 1ª injeção, \* Não se consegue distinguir, foi estimado

Em relação à quantidade de azoto injectada, para reacção, fizeram-se ensaios até se injectar uma quantidade total de 55bar de azoto, tendo sido obtido os seguintes tempos de reacção:

	2ª Injecção		3ª Injecção	
	Pressão N <sub>2</sub> (bar)	Tempo (seg)	Pressão N <sub>2</sub> (bar)	Tempo (seg)
<b>Ensaio 1</b>	12,0	221	12,0	142
<b>Ensaio 2</b>	15,5	118	15,0	73

**Quadro 14.3-** Tempos de reacção com diferentes quantidades de N<sub>2</sub> injectadas na 2ª e 3ª Injecções

É de referir que os valores de tempos apresentados correspondem ao tempo que demora a cor púrpura, característica do produto da reacção intermédia (ver cap.2.2.2.2), a desaparecer e ficar uma única fase com uma coloração amarela correspondente ao produto final da reacção, uma vez que a partir da 2ª injecção já não é possível distinguir a progressão da cor amarela a partir de 3/4 da célula dado existir uma coloração púrpura na zona inferior da célula, que é muito mais notória no caso dos ensaios em presença de tolueno (ver DVD).

## 3.2.5.4- Tempos Obtidos - Com xénon e tolueno

A partir dos resultados das filmagens da reacção, sem co-solvente, verificou-se que se obtinham tempo de reacção (ver cap.3.2.5.1.) muito inferior ao descrito na literatura <sup>4</sup>, que era aproximadamente de 45 minutos.

Assim fizeram-se reacções com diversas quantidades de tolueno, um dos solventes utilizados na reacção da literatura <sup>1</sup>, para verificar o seu efeito na velocidade da reacção, tendo-se obtido os seguintes resultados:

	Tempo (seg)				
	0	1/4	1/2	3/4	1
<b>Ensaio 4mg tolueno</b> (16,5bar N <sub>2</sub> )	0	29	66	135*	201
<b>Ensaio 12mg tolueno</b> (15,5bar N <sub>2</sub> )	0	30	85	185	298
<b>Ensaio 50mg tolueno</b> (10bar N <sub>2</sub> )	0	32	103	234*	363+

**Quadro 15.3-** Tempos de progressão da banda púrpura ao longo do diâmetro da célula na 1ª injeção com co-solvente, \* Não se consegue distinguir, valor estimado, + mantêm-se um barra de liquido na célula

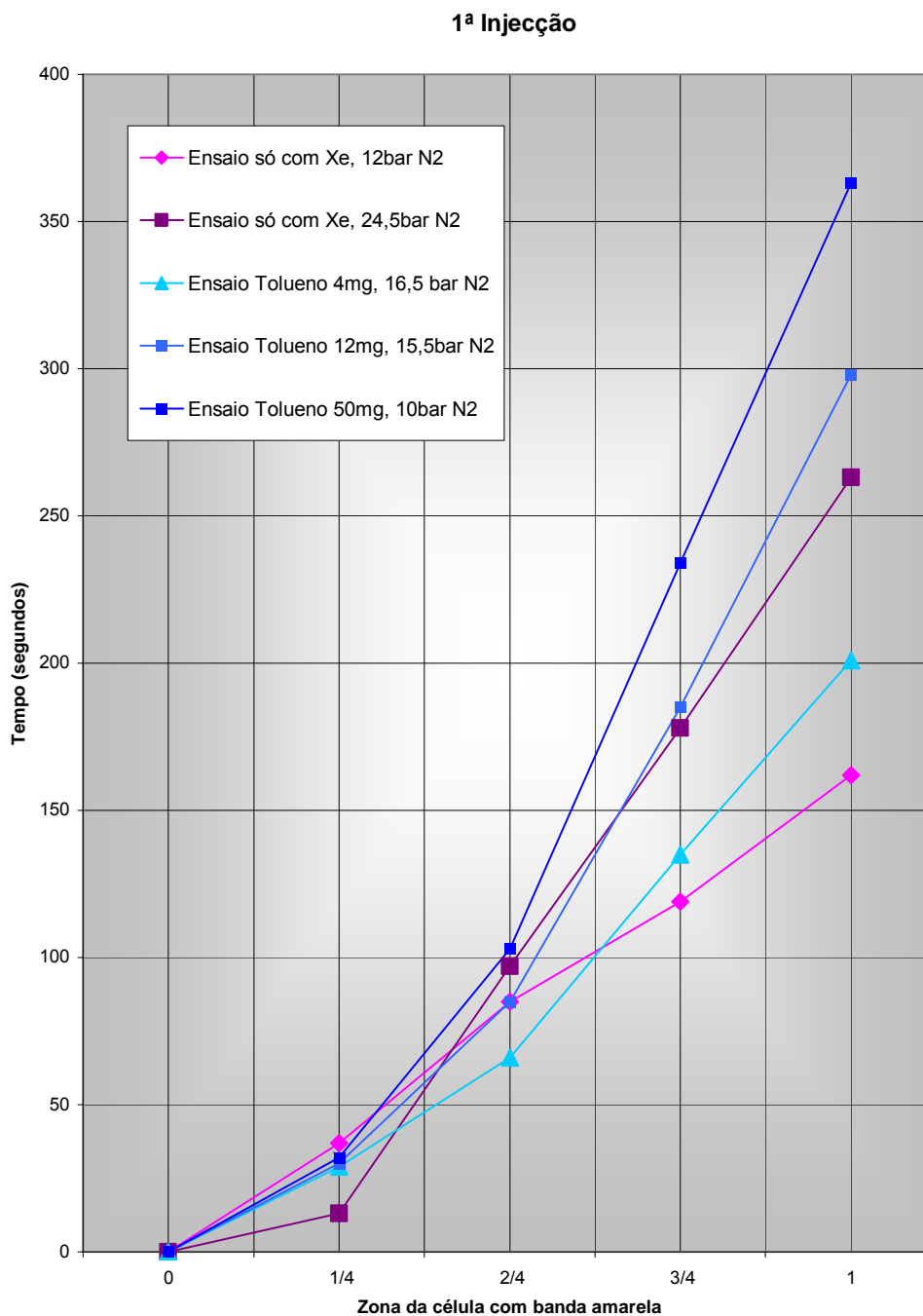
É de referir que no ensaio com 50mg de tolueno a célula apresentava sempre uma barra de líquido na parte inferior, imiscibilidade.

	2ª Injecção		3ª Injecção	
	Pressão N <sub>2</sub> (bar)	Tempo (seg)	Pressão N <sub>2</sub> (bar)	Tempo (seg)
<b>Tolueno = 4mg</b>	10,0	303	9,0	203

**Quadro 16.3-** Tempos de reacção com co-solvente, para a 2ª e 3ª injeções

### 3.2.5.5- Representação Gráfica dos Resultados dos Ensaios Experimentais

Em seguida é feita uma análise comparativa gráfica dos resultados dos valores dos tempos determinados visualmente para a propagação da frente amarela, de todos os tipos de ensaios efectuados para a 1ª injeção.



**Figura 14.3** – Gráfico com os resultados dos ensaios experimentais

Com base na representação gráfica dos resultados experimentais apresentados podemos verificar:

A partir dos valores apresentados verifica-se que até ao primeiro 1/4 da célula, para a mesma quantidade de azoto adicionado, a evolução da propagação da cor amarela é muito semelhante quer existe ou não tolueno.

- Até a metade da célula a evolução da propagação da frente amarela nos ensaios com tolueno é muito semelhante à evolução do ensaio sem este, existindo até no caso de se ter apenas 4mg de tolueno uma evolução mais rápida, contudo a partir daí a propagação torna-se significativamente mais lenta na presença de tolueno.

- No caso de adição de maior quantidade de azoto (o dobro), apenas em uma injeção, a propagação da frente amarela no primeiro quarto da célula é muito mais rápida, contudo a partir daí a evolução torna-se lenta.



### 3.3- Interpretação dos Resultados

#### 3.3.1- Solubilidade

Tendo em conta o quadro 2.3 e o espectro apresentado na figura 7.3 (ver cap.3.2.1), verifica-se que o xénon é essencialmente transparente, uma vez que não existe alteração da transmitância com a variação de pressão, sendo o valor de transmitância exclusivamente dependente das janelas de safira.

Quando existe complexo de molibdénio na célula verifica-se que os valores de transmitância variam com a pressão, nomeadamente quando se passa a pressão crítica do xénon (54,58 atm). Estes resultados vêm comprovar a solubilidade do complexo de molibdénio em xénon supercrítico.

Para obter a quantidade de complexo adequada para as melhores medidas de absorvância, foram feitos diversos ensaios com diferentes quantidades de complexo.

Um problema que surgiu foi a pesagem do complexo, o tornou-se uma limitação aos ensaios, uma vez que a balança que estava na caixa de luvas, só tinha sensibilidade até às milésimas de gramas, e tirar o schlenk com o complexo da caixa de luvas era sempre um grande risco de contaminação.

Foi então verificado que se obtinham melhores valores de absorvância com um excesso de complexo, contudo existe uma parte do complexo que não é dissolvida, mas fica em suspensão, o que faz com que haja dispersão da luz. Ainda surgiu a dúvida de apenas ser só suspensão, o que foi colocado de parte com uma ensaio, que ficou de um dia para outro, e verificou-se que o valor de absorvância ainda aumentou ligeiramente, logo o complexo dissolve-se realmente no xénon (Quadro 2.3). Quando se diminuía a quantidade de complexo para haver menor suspensão, os valores de absorvância diminuía, não sendo significativos.

Surgiu então a hipótese de fazer uma alteração à instalação, colocando uma zona de dissolução de forma a diminuir as partículas em suspensão, com o objectivo de obter melhores resultados nas medidas de transmitância nos testes de solubilidade. Verificou-se que, com várias transferências de xénon e complexo do reactor de dissolução para a célula, não havia uma variação significativa dos valores de transmitância, e a partir de uma dada altura, dependendo das quantidades já transferidas, aparecia sólido em suspensão na célula (ver Quadro 5.3 no cap.3.2.3). Esta situação poderá ser justificada pela densidade do xénon que leva ao arrastamento do complexo de molibdénio, por exemplo, a uma pressão de

80bar e a uma temperatura de 300K tem uma densidade de  $0,9483\text{g.cm}^{-3}$  determinado através da equação de estado apresentada na literatura<sup>41</sup>.

A partir da situação referida anteriormente, tentou melhorar as condições de solubilidade utilizando um co-solvente, tolueno. Foram feitos testes iniciais de tolueno em xénon supercrítico, verificando-se que o tolueno é dissolvido instantaneamente no xénon supercrítico. Assim colocaram-se algumas gotas de tolueno na célula, para quando existisse complexo em suspensão na célula ser dissolvido pelo tolueno. Quando se transferia a partir do reactor de dissolução, não se obteve melhoria de resultados em termos dos valores de transmitância (ver Quadro 6.3 no cap.3.2.4).

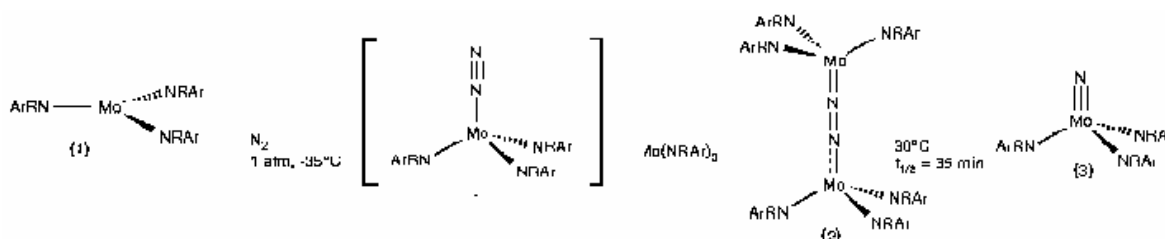
Fazendo-se ensaios, colocando o complexo e o tolueno directamente na célula, verificou-se que se obtinham valores melhores de transmitância, mais baixos, contudo muito parecidos aos que se tinha sem co-solvente, existindo sempre alguma quantidade de partículas em suspensão, o que leva aos resultados não serem reproduzíveis do complexo dissolvido em xénon supercrítico (ver Quadro 7.3 no cap.3.2.4).

Tentou-se igualmente ver se diminuía-se a suspensão de sólidos, fazendo uma solução do complexo em tolueno, antes de se colocar em contacto com o xénon supercrítico. Verificou-se, igualmente, que os valores de transmitância eram elevados, e quando existia alguma diminuição da pressão existia pulverização de parte do complexo (ver Quadro 8.3 no cap.3.2.4).

Fez-se tentativa para traçar o espectro do complexo de molibdénio em xénon supercrítico, fazendo-se a vários comprimentos de onda, mas não se obteve um espectro característico do complexo. Existe uma grande dispersão da luz devido às partículas em suspensão, assim os valores apresentados são um limite superior, sendo a solubilidade inferior.

### 3.3.2- Reacção

A base de interpretação dos resultados registados nos capítulos 3.2.2 e 3.2.5 e nos filmes apresentados é a alteração sequencial de cores laranja (composto 1) → púrpura (composto 2) → amarelo dourado (composto 3), correspondente à sucessão reaccional descoberta por Laplaza e Cummins <sup>1</sup> apresentada no esquema seguinte:



**Figura 15.3** – Sequência reaccional descoberta por Laplaza e Cummins <sup>1</sup>

A confirmação de que as alterações de cores observadas neste trabalho correspondem realmente àquele esquema foi obtida por espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear. A partir dos espectros apresentados na figura 10.3 e 11.3, tendo em conta os valores dos picos apresentados no Quadro 4.3 (ver cap.3.2.2), verifica-se que o espectro de RMN que se obteve a partir do resíduo que ficava na célula, depois de se reduzir a pressão de xénon dentro da célula (deixou-se sempre alguma pressão, cerca de 1 ou 2 bar, de forma a garantir a minimização do contacto com o ar antes do transporte para a caixa de luvas), apresenta os picos característicos do complexo final (após a reacção). Verifica-se igualmente que em relação aos picos característicos do complexo inicial, não aparecem neste espectro de RMN, contudo aparece o pico característico do produto intermédio e de impurezas.

As observações registadas no capítulo 3.2.2, correspondentes aos resultados iniciais, indicaram desde logo que a cinética de mistura do xénon e do azoto, nas condições experimentais então em execução, era nitidamente mais lenta que a cinética reaccional. Sendo a injeção de azoto na célula cheia de xénon efectuada pela parte superior, a formação rápida e sucessiva de coloração púrpura e amarela no topo da célula era um bom indicador duma acumulação de azoto nesta zona, com uma evolução lenta no sentido descendente, que foi interpretada como difusão do azoto. Esta heterogeneidade na disposição espacial da coloração na célula inviabilizou o método de medida previsto para a cinética da reacção, a espectrofotometria de visível.

As observações registadas no capítulo 3.2.5 correspondem a uma construção experimental diferente, com injeção de azoto na célula pela parte inferior, na tentativa de promover a mistura rápida do azoto com o solvente xénon. Nestas condições, voltaram a aparecer zonas de coloração diferente e estratificadas, tal como na observações iniciais acima referidas, em faixas separadas por superfícies horizontais, como se pode observar nos filmes disponibilizados.

A diferença de tempos de reacção entre as nossas condições (cerca de 2 minutos) e as apresentadas pela equipa de C.Cummins <sup>1</sup> (cerca de 45 minutos), foi justificado quando se fizeram reacções com o tolueno como co-solvente, e verificou-se que à medida que se aumentava a quantidade de co-solvente aumentava o tempo de reacção. A partir de uma dada quantidade de tolueno (aproximadamente 50mg) existia uma fase líquida, de tolueno, que não desaparecia mesmo com o aumento da pressão. Esta situação poderá ser justificada pelo tolueno coordenar-se com o centro metálico do complexo, situação que não acontece quando o complexo se encontra apenas em presença de xénon.

### 3.3.3- Modelação Matemática

Os resultados obtidos e a observação das filmagens não permitem distinguir qual o processo que controla a propagação da reacção na célula de visualização. As etapas controlantes mais plausíveis são a dissolução do azoto no seio do xénon por difusão molecular e a sedimentação do sólido. Não foi possível determinar por inspecção visual se a progressão da frente reaccional de transformação do complexo 2 (cor púrpura) no complexo 3 (cor amarela) se deve à difusão do xénon ou à sedimentação do sólido. No entanto, através de uma análise matemática simplificada de cada uma das potenciais etapas limitantes, foi possível descartar uma delas e demonstrar a plausibilidade da outra.

Para este efeito, numa etapa preliminar procedeu-se à determinação das propriedades físicas e de transporte (densidade, viscosidade, e coeficiente de difusão) do meio reaccional, intervenientes nos cálculos. Por exemplo, para as condições termodinâmicas típicas do meio reaccional ( $P = 80$  bar,  $T = 300$  K), as densidades do xénon e do azoto, previstas pela Equação de Peng-Robinson, são, respectivamente,  $0,948 \text{ g/cm}^3$  e  $0,226 \text{ g/cm}^3$ .

#### 3.3.3.1- Previsão da taxa de dissolução do azoto no seio do xénon

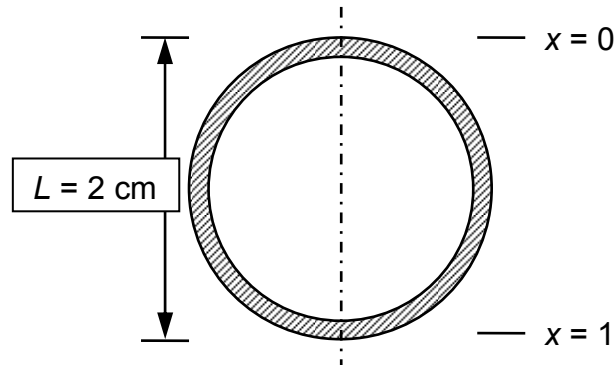
##### supercrítico

Em primeiro lugar, analisa-se a possibilidade da frente reaccional estar limitada pela taxa de dissolução do azoto no seio do xénon supercrítico. Neste cenário, supõe-se que a injeção do azoto promove a dispersão do sólido no seio do xénon por arrastamento. No entanto, devido à diferença de densidade e à localização do injecto, supõe-se adicionalmente que o azoto se desloca rapidamente para o topo da célula e aí permanece confinado. Segue-se um processo lento de dissolução do azoto no seio do xénon por difusão molecular.

Em primeira aproximação, a propagação da frente de composição difusional pode ser prevista resolvendo o balanço unidimensional diferencial de conservação de uma das espécies, por exemplo o azoto. Neste caso, o balanço diferencial pode ser escrito da seguinte forma <sup>36</sup>:

$$\frac{\partial(y_{N_2}c)}{\partial t} = \frac{1}{L^2} \frac{\partial}{\partial x} \left( cD_m \frac{\partial y_{N_2}}{\partial x} \right) \text{ para } 0 < x < 1,$$

**Equação 1.3 – 1ª Aproximação da frente de composição difusional**



**Figura 16.3** – Esquema da célula e sistema de coordenadas

onde  $y_{N_2}$  é a fracção molar de azoto,  $t$  é a coordenada temporal,  $x = z/L$  é uma coordenada espacial adimensional (Fig.16.3),  $L = 2$  cm é a altura da célula,  $D_m$  é o coeficiente de difusão molecular, e  $c$  é a concentração molar da mistura. Esta última variável é função da composição local da mistura:

$$\frac{1}{c} = \frac{y_{N_2}}{c_{N_2}} + \frac{1 - y_{N_2}}{c_{Xe}},$$

**Equação 2.3** – Concentração molar da mistura

em função da composição local da mistura

onde  $c_{N_2} = 0,0040$  mol/cm<sup>3</sup> e  $c_{Xe} = 0,0108$  mol/cm<sup>3</sup> são as concentrações molares individuais obtidas da base de dados do Aspen Plus para as condições da experiência: T = 298K, P = 96bar, sendo 80bar de xénon e o restante de azoto. Após a mistura total do azoto no seio do xénon, as condições finais de mistura são:  $y_{N_2}^\infty = 0,037$ ,  $y_{Xe}^\infty = 1 - y_{N_2}^\infty = 0,963$  e  $c^\infty = 0,0102$  mol/cm<sup>3</sup>.

O balanço diferencial está sujeito às seguintes condições fronteira:

$$\left( \frac{\partial y_{N_2}}{\partial x} \right)_{x=0} = \left( \frac{\partial y_{N_2}}{\partial x} \right)_{x=1} = 0.$$

**Equação 3.3** – Condições fronteira do balanço diferencial

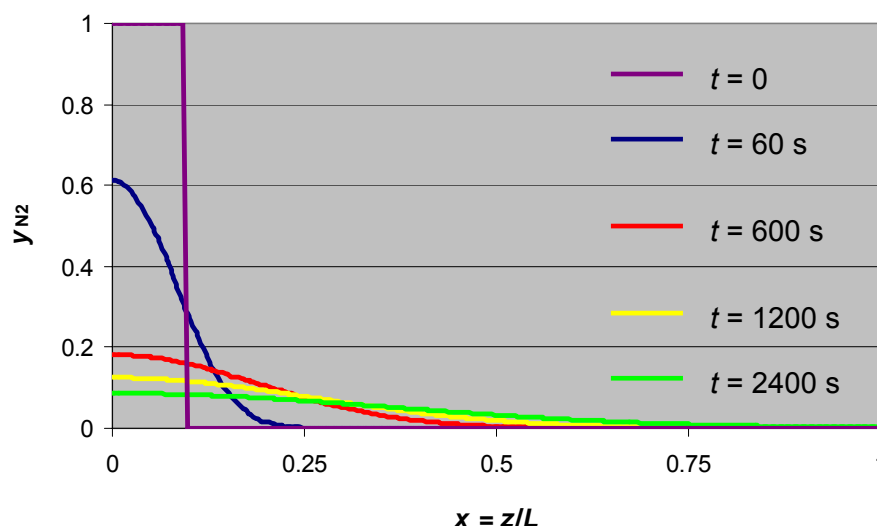
Estas traduzem a impermeabilidade da parede da célula relativamente à mistura gasosa.

Para a experiência em questão, a condição inicial para  $y_{N_2}(t, x)$  (supondo segregação inicial do azoto e do xénon) é

$$y_{N_2}(x) = \begin{cases} 1, & x < 0,094 \\ 0, & x > 0,094 \end{cases} \quad \text{para } t = 0.$$

**Equação 4.3** – Condição inicial para  $y_{N_2}(t, x)$

O modelo foi resolvido numericamente usando “*gPROMS*”, um software disponível no Departamento de Química para modelação e optimização de processos com parâmetros agregados e distribuídos, combinando características discretas e contínuas<sup>42,43</sup>.



**Figura 17.3** – Evolução temporal do perfil de fracção molar de azoto

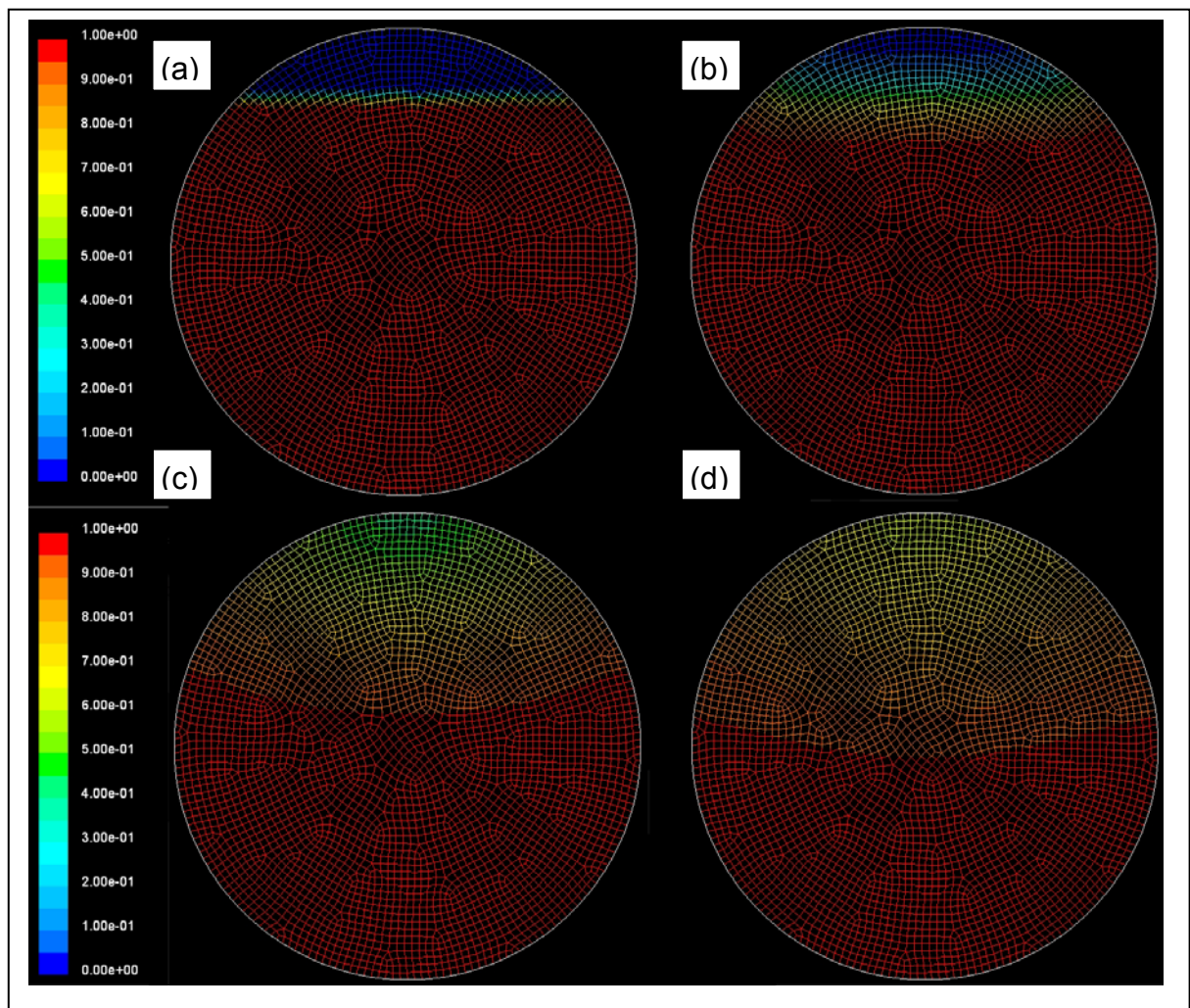
Na Fig.17.3 apresenta-se a solução numérica do modelo, na forma de evolução temporal da frente de concentração de azoto,  $y_{N_2}(t, x)$ , para  $D_m = 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ <sup>36</sup>. Na Tabela 17.3 lista-se os tempos de propagação da zona posterior da frente de concentração difusional, correspondente a  $y_{N_2}(t, x) / y_{N_2}^\infty = 5\%$ . Observa-se que estas velocidades de propagação são mais lentas do que a velocidade de propagação experimental da mancha colorida, o que demonstra que o processo não é limitado pela taxa de dissolução do azoto no seio do xénon.

$t_{1/4}$	$t_{1/2}$	$t_{3/4}$	$t_1$
65 s	450 s	1230 s	2040 s

**Quadro 17.3** – Tempos de propagação do ponto da frente de concentração definido por

$$y_{N_2}(t, x) / y_{N_2}^{\infty} = 5\%$$

Estes resultados estão de acordo com simulações mais detalhadas realizadas com o software de dinâmica de fluidos FLUENT para difusão de azoto no seio do xénon supercrítico numa célula com secção recta idêntica à experimental (Fig.18.3). O modelo é em tudo idêntico ao anterior, exceptuando o tratamento bidimensional do domínio computacional que reflecte a forma circular da secção recta da célula.



**Figura 18.3** – Simulação CFD da dissolução por difusão molecular de azoto no seio de xénon supercrítico. Contornos de fracção molar de xénon,  $y_{Xe} = 1 - y_{N_2}$ , para os instantes de tempo (a) 0 s, (b) 60 s, (c) 600 s, e (d) 1200 s.



### 3.3.3.2 - Previsão da velocidade de sedimentação das partículas de catalizador em xénon supercrítico

Seguidamente, explora-se a hipótese da frente reaccional coincidir com a frente de sedimentação das partículas de catalizador. Na realidade, observa-se um arrastamento das partículas de complexo não dissolvidas no xénon supercrítico durante a injeção de azoto para o topo do reactor. Por outro lado, é perfeitamente plausível que o azoto se dissolva parcialmente no seio do xénon supercrítico à medida que ascende até ao topo da célula de reacção.

Tendo em conta as equações, 8.1 e 9.1, apresentadas no capítulo 1.3.2 e considerando o diâmetro das partículas de catalizador considerou-se como sendo  $d \approx 0.05 \text{ mm}$ ; a densidade e a viscosidade do xénon supercrítico são, respectivamente,  $\rho = 1050 \text{ kg/m}^3$ <sup>44</sup> e  $\mu = 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ <sup>22</sup>. Desconhece-se com precisão a massa específica  $\rho_s$  do catalizador, mas presume-se que esta seja ligeiramente superior à massa específica  $\rho$  do xénon supercrítico, uma vez que foram verificados na literatura<sup>45</sup> valores nessa ordem de grandeza para complexos de molibdénio com estrutura semelhante ao utilizado no presente trabalho.

No Quadro 18.3 lista-se tempos de propagação da frente de sedimentação para valores prováveis da massa específica do catalizador. Observa-se que os tempos de propagação da frente de sedimentação, obtidos para  $\rho_s = 1060 \text{ kg/m}^3$ , estão concordantes com os tempos de propagação da mancha colorida.

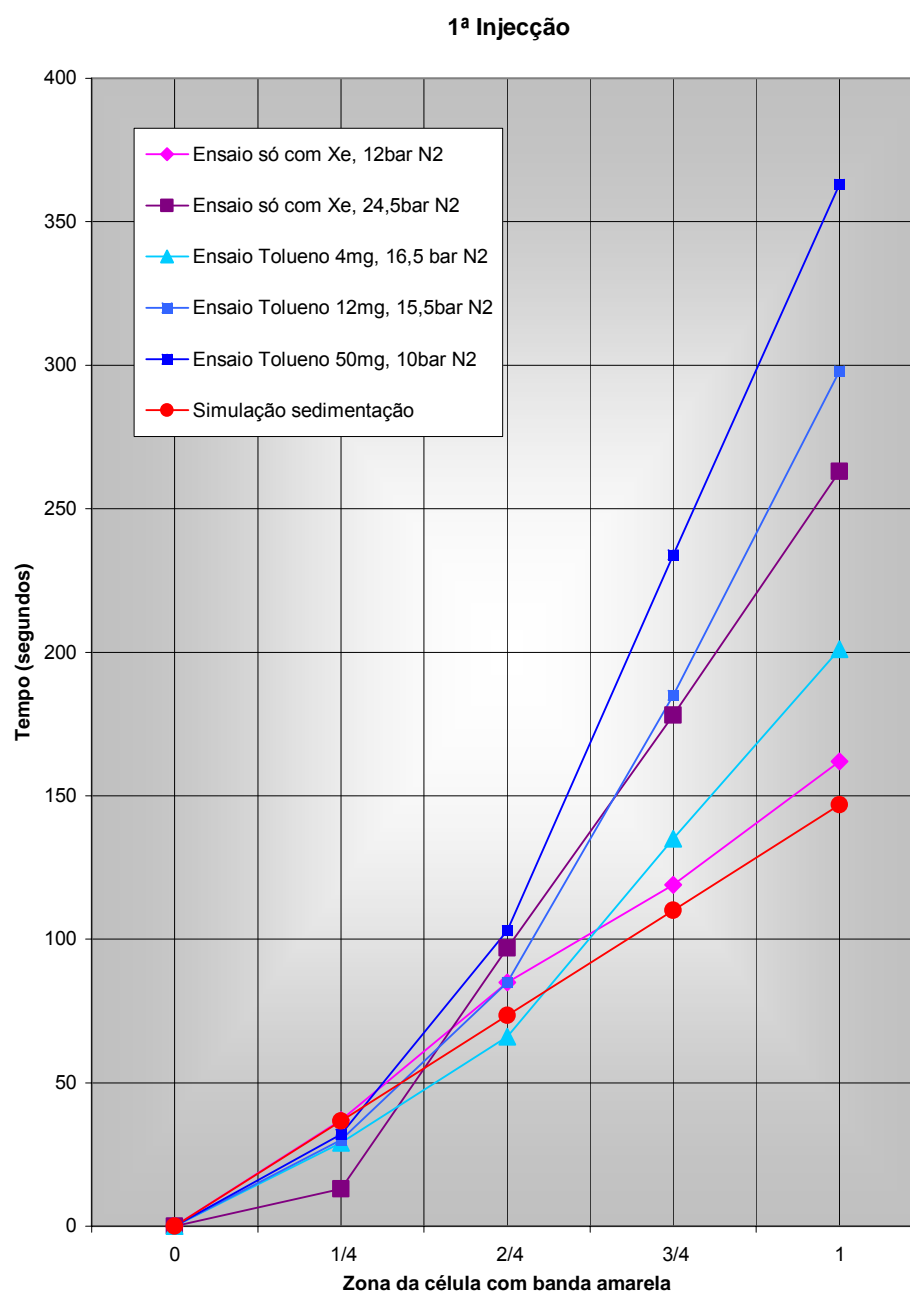
$\rho_s$	$v_t$	$t_{1/4}$	$t_{1/2}$	$t_{3/4}$	$t_1$
(kg/m <sup>3</sup> )	(cm/s)	(s)			
1060	0.0136	36.7	73.4	110.1	146.8
1070	0.0273	18.3	36.7	55.0	73.4
1080	0.0398	12.6	25.1	37.7	50.3

**Quadro 18.3-** Tempos de propagação da frente de sedimentação do catalizador para diferentes valores da massa específica  $\rho_s$ ;  $t_\delta$  representa o tempo que a frente de sedimentação demora a percorrer a distância  $\delta L$ , em que  $L$  é o diâmetro da célula.

### 3.3.3.3- Comparação dos resultados da simulação da sedimentação com os valores reais obtidos

Assim, sendo o complexo de molibdénio um sólido com uma densidade ligeiramente inferior do xénon supercrítico, contudo em relação ao azoto tem valor de densidade superior, vai funcionar como uma fase de transição entre a zona superior da célula onde se verifica existir uma acumulação inicial de azoto, e a zona inferior onde existe maior concentração de xénon supercrítico. Nestas condições as fases de reacção vão-se dando ao longo da célula de cima para baixo com uma velocidade condicionada pela sedimentação do complexo de molibdénio.

No gráfico apresentado em seguida verifica-se que a linearidade de evolução da propagação da banda amarela, em condições de presença apenas de xénon supercrítico e adicionando 12bar de azoto, no reactor é muito semelhante à simulação da sedimentação do complexo efectuada para as condições atrás descritas com  $\rho_s = 1060 \text{ kgm}^{-3}$ , podendo-se assim concluir que o é este o processo que condiciona a evolução da reacção, tanto em termos da reacção acontecer de cima para baixo, como os tempos de propagação da frente amarela apresentados.



**Figura 19.3** – Evolução da propagação da banda amarela das diversas condições de reacção versus simulação da sedimentação

## 4. Conclusões

A análise das publicações de Laplaza e Cummins sobre a reacção de cisão da molécula de azoto apresentada na Introdução conduziu a uma série de quatro hipóteses de partida, nas quais se basearam a concepção e a programação deste trabalho:

1. Fluidos supercríticos misturam-se completamente com reagentes gasosos, permitindo que a cinética de reacções seja medida sem interferência da velocidade de transferência de massa entre fases gasosa e líquida.
2. O xénon é um solvente supercrítico adequado, dadas a sua temperatura crítica conveniente e a sua inércia química, esta essencial para uma reacção envolvendo uma espécie altamente reactiva.
3. A solubilidade do reagente sólido em xénon é suficiente para a reacção de cisão do azoto prosseguir, dando origem às mudanças de cor descritas no trabalho de Laplaza e Cummins.
4. Nestas condições, a cinética das sucessivas reacções pode ser seguida espectrofotometricamente

Durante a execução do programa de trabalhos, concluiu-se que, surpreendentemente, enquanto as hipóteses 2 e 3 se verificaram de forma satisfatória, foi a dificuldade em concretizar a hipótese 1 que inviabilizou a medida espectrofotométrica e portanto a hipótese 4. Esta constatação só foi possível quando o trabalho já tinha percorrido uma extensão temporal significativa da sua programação e conduziu a alterações muito significativas dessa programação inicial.

Na realidade, a hipótese de solubilização mútua total de dois gases conhece algumas excepções, mas só a muito altas pressões, em que se pode ter fluidos densos imiscíveis. Sendo o diagrama de fases do sistema fluido azoto + xénon conhecido, a hipótese 1 era perfeitamente pertinente como base do projecto de execução. O problema encontrado no nosso trabalho não foi, no entanto, um de imiscibilidade, que é uma propriedade de equilíbrio, mas sim um de cinética de mistura.

Embora tenham sido tentadas diferentes técnicas de injeção de azoto, tal como descrito no capítulo 3.2, em todas as condições experimentadas formaram-se duas fases claramente separadas, com a substância injectada, o azoto, ocupando visivelmente a parte superior da célula, mesmo nas condições em que o azoto entrava na célula pela parte inferior. A modelação CFD e os cálculos de difusão efectuados vieram posteriormente a confirmar que

**Reacção de Cisão da Molécula de Azoto em Xénon Supercrítico**

os tempos característicos de difusão do azoto em xénon seriam altos nas condições experimentais seguidas. A enorme diferença de massa volúmica entre o xénon supercrítico, com uma densidade superior a 1, e o azoto, que, no intervalo de pressões utilizado, tem densidades na ordem de 0,2, não permitiu uma mistura rápida dos dois gases.

Assim a primeira conclusão deste trabalho é a de que:

- a mistura de fluidos supercríticos com gases, mesmo quando a miscibilidade foi previamente verificada por medidas da topografia de diagramas de fases, tem que ser encarada como a mistura de dois fluidos densos, com as limitações difusionais consequentes.

O segundo factor importante, para além do tempo de mistura, é a velocidade das sucessivas reacções que conduzem à cisão da molécula de azoto e descritas por Laplaza e Cummins. No processo descrito por estes autores, a mistura reaccional está forçosamente a baixa temperatura, para permitir a dissolução do azoto num solvente líquido. As constantes cinéticas das reacções, sendo presumivelmente muito menores do que à temperatura ambiente, conduziram a tempos característicos da reacção global da ordem das horas. Uma conclusão deste trabalho é a de que:

- à temperatura ambiente, a reacção de cisão do azoto pelo complexo de Laplaza e Cummins é uma reacção rápida, completando-se em tempos inferiores aos de mistura do solvente xénon com o reagente azoto.

Foi a combinação destes dois factores, uma mistura lenta de gases e uma reacção muito mais rápida do que nas condições descritas anteriormente, que levou à impossibilidade de medir a cinética por meios espectroscópicos, dadas as condições de permanente heterogeneidade prevalentes na célula de medida.

A verificação desta combinação prejudicial de factores levou a uma reorientação do trabalho para a medida da cinética de progressão da frente colorida, presumivelmente uma frente reaccional, que se observou na célula de medida. Utilizou-se uma técnica de medida através de filmagem e marcadores de altura na célula. A única hipótese compatível com os resultados obtidos é a da sedimentação do complexo sólido não dissolvido ser a frente de coloração que se visualizou. Esta interpretação fica no entanto sujeita a confirmação de a densidade do complexo sólido ser superior, mas por um valor muito pequeno, da ordem de 1 %, à densidade do xénon. Fica assim como conclusão, ainda que especulativa:

- A massa específica do complexo de molibdéio de Laplaza e Cummins concordante com os resultados obtidos é  $1,06 \text{ g.cm}^{-3}$ .

Este foi também um factor adicional impeditivo da obtenção de medidas segundo a programação inicial. Trata-se na realidade duma coincidência o facto de solvente e catalisador terem uma densidade tão próxima, que conduziu a uma cinética de sedimentação tão lenta.

## Bibliografia

- 
- <sup>1</sup> G. J. Leigh; *A Fixation with Fixation*, Science, 268, 1995, 827-828
- <sup>2</sup> Laplaza C. E., Cummins C.; *Dinitrogen Cleavage by a Three-Coordinate Molybdenum (III) Complex*, Science, 268, 1995, 861-863
- <sup>3</sup> Osuna A. B., Serbanovic A., Nunes da Ponte M., *Supercritical Fluids*, Green Separation Processes, 2005, 3.5.1, 207-218
- <sup>4</sup> Milewska A., Osuna A. B., Fonseca I. M., Nunes da Ponte M., *Biphasic Hydrogenation of  $\alpha$ -Pinene in High-pressure Carbon Dioxide*, Green Chemistry, 2005, 7, 726-732
- <sup>5</sup> G. Brunner, *Gas Extraction*, Springer, New York, NY, USA, 1994
- <sup>6</sup> G. Brunner, Proceedings of the Fourth International Symposium on Supercritical Fluids, Sendai, Japan, 1997, vol. c, p. 745
- <sup>7</sup> Randolph T. W., Carlier C.; *Biocatalysis in Non-Conventional Media*, J. Tramper, Elsevier Science Publishers B. V., 1992, 93-100
- <sup>8</sup> G. Brunner (ed.), *Supercritical Fluids as Solvents and Reaction Media*, Elsevier, Amsterdam, 2004
- <sup>9</sup> Jessop P. G., Ikariya T., Noyori R., *Homogeneous Catalytic hydrogenation of supercritical carbon dioxide*, Nature, 1994, Vol. 368
- <sup>10</sup> R. Noyori, *Chem. Rev.* 1999, 99, 353
- <sup>11</sup> Jessop P. G., Leitner W.; *Chemical Synthesis Using Supercritical Fluids*, Wiley-VCH, 1999
- <sup>12</sup> E.J. Beckman, *J. Supercrit. Fluids* 2004, 28, 121-191
- <sup>13</sup> Darr J. A., Poliakoff M., *New Directions in Inorganic and Metal-Organic Coordination Chemistry in Supercritical Fluids*, Chemical Reviews – Supercritical Fluids, February, 1999, American Chemical Society, 495-542
- <sup>14</sup> Peter License, Jie Ke, Maia Sokolova, Stephen K. Ross and Martyn Poliakoff, *Chemical reactions in supercritical carbon dioxide: from laboratory to commercial plant*, The Royal Society of Chemistry, March, 2003
- <sup>15</sup> Johnston K. P.; *Safer solutions for chemists*, Nature, 1994, Vol 368
- <sup>16</sup> Theeuwes F., Bearman R. J.; *The p, V, T behavior of dense fluids VI. The shape of dense fluid isochors for krypton and xenon*, J. Chem. Thermodynamics, 1970, 2, 513-521

- 
- <sup>17</sup> Krukonis VJ, McHugh MA, Seckner AJ; *Xenon as a Supercritical Solvent*, Journal of Physical Chemistry, 88 (13), 1984, 2687-2689
- <sup>18</sup> Sponsler M. B., Weiller B. H., Stoutland P. O., Bergman R. G.; *Liquid Xenon: An effective Inert Solvent for C-H Oxidative Addition Reactions*, J. Am. Chem. Soc., 1989, 111, 6841-6843
- <sup>19</sup> Mintsev V. B., Fortov V. E.; *Electrical – Conductivity of xenon under supercritical conditions*, Jetp Letters, 1979, 30(7), 375-378
- <sup>20</sup> Holroyd R. A., Nishikawa M., Itoh K.; *Rates and energy of reactions of charges species in supercritical xenon*, Radiation Physics and Chemistry, 2005, 74 (3-4), 294-297
- <sup>21</sup> Sumi T., Sekino H.; *Electrical – A remarkable increase of positron annihilation rate in supercritical fluid xenon*, Chemical Physics Letters, 2005, 407 (4-6), 294-297
- <sup>22</sup> Meier M., Fonk A., Brunner E.; *Reverse micelles dissolved in supercritical xenon: An NMR spectroscopic study*, Journal of Physical Chemistry, 2005, B 109 (8), 3494-3498
- <sup>23</sup> Omi H., Nagasaka B., Miyakubo K., et al.; *Hij-pressure Xe-129 NMR study of supercritical xenon confined in the mesopores of FSM-16*, Physical Chemistry Chemical Physics, 2004, 6 (6), 1299-1303
- <sup>24</sup> Leigh G. J.; *Fixing Nitrogen Any Which Way*, Science, 1998, 279, 506-507
- <sup>25</sup> Hidai M., Mizobe Y.; *Recent Advances in the Chemistry of Dinitrigen Complexes*, Chem. Rev., 1995, 1115-1133
- <sup>26</sup> Pombeiro J. A.; *Química Abiológica na Interpretação da Fixação Enzimática de Azoto: Hipóteses Mecanísticas de Redução Natural de Isonitrili e Diazoto*, Memórias da Academia das Ciências de Lisboa, Tomo XXIII, 1980
- <sup>27</sup> Branco S. M.; *Hidrobiologia Aplicada à Engenharia Sanitária*, CETESB, São Paulo, 1978
- <sup>28</sup> Eady R. R., Leigh G. J.; *Metals in the Nitrogenases*, J. Chem. Soc. Dalton Trans. , 1994, 2739-2747
- <sup>29</sup> Shaver M. P., Fryzuk M. D.; *Activation of Molecular Nitrogen: Coordination, Cleavage and Functionalization of N<sub>2</sub> Mediated by Metal Complexes*, Adv. Synth. Catal., 2003, 345, 1061-1076
- <sup>30</sup> <http://mirror.nobel.ki.se/chemistry/laureates/1918/>
- <sup>31</sup> <http://mirror.nobel.ki.se/chemistry/laureates/1931/>



- 
- <sup>32</sup> Figueroa J. S., Piro N. A., Clough C. R., Cummins C. C.; *A nitridoniobium (V) reagent that effects acid chloride to organic nitrile conversion: Synthesis via heterodinuclear (Nb / Mo) dinitrogen cheavage, mechanistic insights, and recycling*, Journal of the American Chemical Society, 2006, 128 (3), 940-950
- <sup>33</sup> Stephens F. H., Johnson M. J. A., Cummins C. C., Kryatov O. P., Kryatov S. V., Rybak-Akimova E. V.; *Mechanism of white phosphorus activation by three-coordinate Molybdenum (III) complex: A thermochemical, kinetic, and quantum chemical investigation*, Journal of the American Chemical Society, 2005, 127 (43), 15191-15200
- <sup>34</sup> P.J. Roache; *Fundamentals of Computational Fluid Dynamics*, Hermosol Publ., 1998
- <sup>35</sup> P.I. Barton, C.C. Pantelides, AIChE J. 40 (1994) 966; M. Oh, C.C. Pantelides, *Comput. Chem. Eng.*, 20 (1996), 611
- <sup>36</sup> Cranck, J.; *The Mathematics of Diffusion*, Oxford University Press, New York, 1993
- <sup>37</sup> Laplaza C. E., Davis W. M., Cummins C.; *Tin N-tert-Butylanilide Compounds*, Organometallics, 1995, 14, 577-580
- <sup>38</sup> Dilworth J. R., Richards R. L.; *The Synthesis of Molybdenum and Tungsten Dinitrogen Complexes*, J. Inorg. Synth., 1986, 24 119-122
- <sup>39</sup> Laplaza C. E., Odom A. L., Davis W. M., Cummins C. C.; *Cleavage of the Nitrous Oxide NN Bond by a Three-Coordinate Molybdenum (III) Complex*, J. Am. Chem. Soc., 1995, 117, 4999-5000
- <sup>40</sup> Planck M.; *On the Law of Distribution of energy in the Normal Spectrum*, Annalen der Physik, 1901, vol.4, p. 553
- <sup>41</sup> Juza J., Sifner O.; *Modified Equation of State and formulation of thermodynamic properties of xenon in the range from 165 to 800K anf 0 to 350MPa*, Acta Techica Csav, 1977, 1-33
- <sup>42</sup> P.I. Barton, C.C. Pantelides, AIChE J. 40, 966, 1994
- <sup>43</sup> M. Oh, C.C. Pantelides, Comput. Chem. Eng. 20, 611, 1996
- <sup>44</sup> Base de dados de Propriedades Termodinâmicas do programa ASPEN
- <sup>45</sup> *Chemicals for Research metals, inorganics and organometallics*, Strem, Catalog. No. 18, 1999-2001